FUNDAMENTOS DE
FÍSICO-QUÍMICA
Uma abordagem conceitual
para as ciências farmacêuticas
Paulo A. Netz
George González Ortega
artmed®

FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA

Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas

Paulo A. Netz
Bacharel em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
Mestre em Química pela UFRGS.
Doutor em Química pela Universität Bielefeld, Alemanha.
Professor de Físico-Química e Física Farmacêutica da
Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Canoas, RS

George González Ortega
Farmacêutico-Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).
Mestre em Farmácia pela UFRGS.
Doutor em Farmácia pela Eberhard Karls-Universität, Tübingen, Alemanha.
Professor de Físico-Química Farmacêutica e Farmacotecnia da Faculdade de Farmácia da UFRGS.

Versão impressa
desta obra: 2005

2008

À minha esposa, Cybele, e aos meus pais.

Paulo A. Netz

Aos meus filhos, J. Roberto e Claudine.

George González Ortega

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer aos nossos alunos as perguntas e sugestões. Muitas questões em sala de aula nos levaram a pensar não apenas sobre a melhor estratégia de expor os conceitos, mas, sobretudo, sobre como aprofundar nosso próprio processo de aprendizado, pois os alunos nos ensinam que sempre temos muito o que aprender. Gostaríamos de agradecer aos colegas o estímulo e apoio. Em especial, cabem agradecimentos a Eduardo R. de Oliveira, Marcus Seferin, Denise S. Azambuja e Silvia Dani, pela paciência quando da leitura das versões ainda incipientes, pelas críticas pertinentes e pelas excelentes sugestões, as quais esperamos ter contemplado.

PAULO A. NETZ
GEORGE GONZÁLEZ ORTEGA

Prefácio

A atividade do famacêutico, por ser essencialmente aplicada, pressupõe um razoável conhecimento de uma gama de aspectos de várias ciências básicas correlacionadas, tais como química, física e biologia. Somente a compreensão dos fenômenos subjacentes à técnica e à ação famacêuticas permitem-lhe ir além do conhecimento empírico.

A relação entre o conhecimento farmacêutico e essas ciências é, contudo, uma relação que vai além do fornecimento de uma mera base necessária para a compreensão isolada desse conhecimento. Mais do que isso, tal relação deve permitir a construção de elementos capazes de racionalizar, de maneira lógica e sistemática, os saberes empíricos e dotá-los de uma visão de conjunto, inserindo-os em um todo. Com a gigantesca expansão do saber científico e técnico, a possibilidade de uma compreensão do todo, de uma racionalização, é necessária para a sua apropriação e utilização produtiva e criativa. Não basta saber e saber aplicar: quando se quer ir além, é necessário saber o que está "por trás".

O estudo da físico-química em um curso de Farmácia insere-se neste espírito. A físico-química fornece uma base conceitual para as diferentes áreas dentro da química, da tecnologia e da biologia ao analisar, sistemática e quantitativamente, conceitos centrais como energia, equilíbrio, transformações, espontaneidade e velocidade de reações. A físico-química contribui, assim, para encadeamentos relevantes para o farmacêutico, bem como para fornecer subsídios necessários para muitos dos procedimentos técnicos do dia-a-dia profissional.

Devido à sua estrutura em grande parte axiomática, baseada em poucos conceitos centrais e suas inter-relações, a físico-química apresenta um caráter eminentemente matemático; é essencialmente uma ciência com poucos pressupostos genéricos aplicados a contextos bem-específicos, e a matemática auxilia o caminho desde a base até a aplicação. Somente por intermédio da matemática é possível entender as relações entre as grandezas físico-químicas e aplicar quantitativamente esse conhecimento às situações concretas. Longe de se constituir em um empecilho, a vocação matemática da físico-química deve servir para mostrar a elegância e a concisão – isto para não falar na "economia de informações" – de uma abordagem abstrata.

O preparo matemático, todavia, costuma ser bastante díspar nos diferentes cursos de Farmácia. Na maioria das vezes, nota-se uma ausência no currículo do cálculo diferencial e integral, lacuna que se constitui em uma dificuldade adicional – de fato, uma grande dificuldade – para a compreensão da físico-química, pois o cálculo é

uma ferramenta necessária tanto à dedução das fórmulas quanto à aplicação e à contextualização dos princípios e dos conceitos da termodinâmica em diversas situações particulares.

Em decorrência dessa situação, os livros usuais de físico-química, principalmente os disponíveis em língua portuguesa, acabam não sendo bem-recebidos pelos farmacêuticos. Por um lado, porque essas obras dedicam-se prioritariamente a um público de químicos e de engenheiros químicos; por outro, porque o seu nível matemático baseia-se no cálculo diferencial e integral e acaba afastando o público matematicamente menos preparado. A literatura disponível em físico-química em inglês ou em espanhol acaba se enquadrando nos mesmos problemas, ou, eventualmente, embora direcionada de fato para as ciências farmacêuticas, exibe um nível de detalhe e uma exigência de conhecimentos prévios por vezes muito elevados.

Para suprir essa lacuna, procuramos desenvolver um livro em língua portuguesa que tratasse dos fundamentos de físico-química de um ponto de vista suficientemente simples, matematicamente falando, porém profundo o suficiente para fornecer a base necessária para temas de elevada relevância profissional. Uma obra que procurasse delinear toda a base do conhecimento de físico-química adequada para um curso de graduação, escolhendo, porém, exemplos prioritariamente oriundos do cotidiano farmacêutico para ilustrar os conceitos, as equações e as definições. Um trabalho desse tipo deve, necessariamente, dar uma grande ênfase à discussão conceitual, à compreensão do que está por trás das fórmulas e das equações. Trata-se de primeiro entender o conceito daquilo que se fala e, depois, entender como se descreve tal conceito. Esse foi o objetivo que tivemos em mente ao elaborar esta obra e esperamos que tenha sido alcançado.

Logo após a discussão dos conceitos no ***texto principal,*** no qual o preparo matemático exigido é apenas elementar, segue a aplicação dos conceitos estudados em *exemplos,* estruturados como exercícios resolvidos. Apesar de priorizar a abordagem conceitual – a descrição –, nosso texto busca, também, satisfazer à necessidade daqueles que procuram um maior rigor na exposição da matéria. Assim, reservamos um espaço em cada capítulo para o tratamento matematicamente rigoroso dos conceitos abordados. Estas seções, intituladas “Em detalhe”, podem ser simplesmente ignoradas pelo leitor que não tiver interesse nelas. O seu estudo, porém, pode ser bastante compensador, pois, quando bem-entendida, a estrutura matemática da físico-química facilita o seu uso e torna desnecessário o tedioso trabalho de memorização interminável de fórmulas, fatos e conceitos. Isso requer, entretanto, um esforço consciente por parte do aluno, que deve estar disposto a buscar a sua própria superação por meio dos exercícios, da discussão dos pontos pouco claros, da contínua indagação, pois, somente assim, pode-se construir um conhecimento sólido, flexível e eficaz.

Bom proveito!

PAULO A. NETZ
GEORGE GONZÁLEZ ORTEGA

Sumário

1

Estados de agregação da matéria: uma descrição fenomenológica

A existência de substâncias nos estados gasoso, líquido e sólido resulta do efeito de forças intermoleculares, as quais determinam a repulsão ou a aproximação das partículas. Para qualquer estado de agregação, sempre será possível distinguir duas forças atuando de modo simultâneo: de *repulsão* e *atração.* O fato de uma substância encontrar-se no estado gasoso, líquido ou sólido, à temperatura e à pressão normais (25 °C e 1 atm) é o resultado do balanço dessas forças, bem como do valor da energia cinética.

Assim, no estado gasoso, as forças de atração são, em geral, pequenas, cumprindo um papel apenas quando há liquefação, e as forças de repulsão atuam somente quando as partículas colidem. Já nas fases condensadas (sólido e líquido) as forças de atração e repulsão cumprem um papel elevado. No estado sólido, por exemplo, as forças de atração e repulsão se equilibram a uma distância fixa. Além do balanço das forças, a tendência à ordem e à desordem também caracteriza de modo diferenciado os estados de agregação, desde o "caos perfeito" dos gases até a "ordem perfeita" dos sólidos. Em cada um dos aspectos, o estado líquido apresenta características intermediárias e por isso mesmo é de agregação, além de ser mais difícil a caracterização e o estudo sistemático (Figura 1.1).

INTERAÇÕES INTERMOLECULARES[1]

É necessário distinguir o conceito da *energia potencial de interação* – a qual denominaremos aqui livremente de "*interação*" – do conceito de *força*. A força pode ser

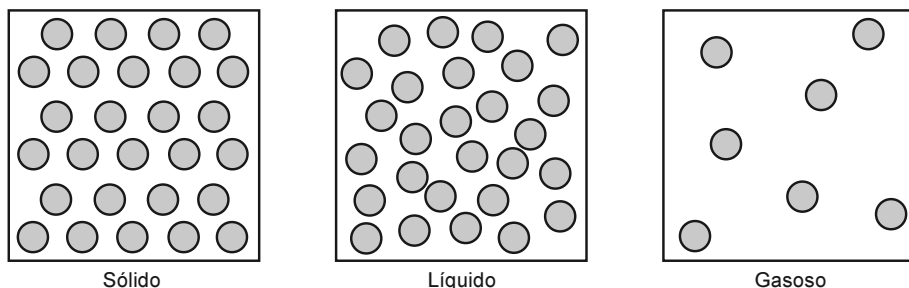



Figura 1.1 Comparação esquemática dos estados sólido, líquido e gasoso.

[1] Neste livro é feita apenas uma introdução elementar às interações intermoleculares. O leitor interessado em um tratamento mais aprofundado deve consultar o livro de Murrel e Jenkins.

TABELA 1.1 Características básicas dos três estados de agregação

Sólido	Líquido	Gasoso
Alto ordenamento molecular	Relativa desordem molecular	Grande desordem molecular
Forças elevadas de atração e repulsão	Forças de atração e repulsão com magnitude intermediária	Forças débeis de atração e repulsão. Repulsão presente quando há colisão.
Estado condensado	Estado condensado	Estado não condensado
Não-fluido	Fluido	Fluido

entendida – também interpretando de modo livre – como algo causado pela energia potencial e que mede o quanto a energia potencial varia com a distância (matematicamente falando, a força é o negativo da derivada da energia potencial em relação à distância). Neste texto, discutiremos as interações e seu alcance, ou seja, como elas variam com a distância, mas as forças podem ser calculadas a partir destas. Assim, quando mencionarmos interações que variam com o inverso do quadrado da distância ($\sim 1/r^2$), as forças correspondentes a tais interações irão variar com o inverso do cubo da distância ($\sim 1/r^3$).

A primeira distinção necessária entre as interações de relevância na química é entre aquelas que atuam no âmbito (interno) de uma molécula e aquelas que atuam entre as diferentes moléculas. Enquanto as primeiras, chamadas de *interações intramoleculares*, são as responsáveis pela existência própria da molécula, definindo as relações dos átomos constituintes entre si e as propriedades da molécula, as segundas, denominadas de *interações intermoleculares*, são responsáveis pelo estado de agregação, isto é, pelo arranjo energeticamente mais favorável de uma grande quantidade de moléculas. O estudo sistemático das interações intramoleculares tais como ligações do tipo covalente, iônica ou interações de caráter metálico, normalmente é abordado em textos de química geral e inorgânica e não será, portanto, discutido aqui.

Todas as interações inter ou intramoleculares possuem, direta ou indiretamente, uma origem eletrostática. O tipo mais elementar de interação intermolecular é a *eletrostática carga-carga*,[2] que se manifesta principalmente nas substâncias iônicas. A energia da interação iônica entre uma carga q_a e uma carga q_b é bastante forte e de longo alcance, variando com o inverso da distância r_{ab} entre estas cargas:

$$U_{\text{carga-carga}} = \frac{q_a q_b}{4\pi\varepsilon_0 r_{ab}} \qquad (1.1).$$

Nessa equação, ε_0 é uma constante denominada permissividade do vácuo. Cargas de igual sinal implicam uma energia de interação positiva e forças de repulsão, enquanto que cargas de sinal contrário implicam uma energia negativa e forças atrativas. A dependência da energia com o inverso da distância significa que a interação tem um longo alcance: para que se possa reduzir uma dada interação entre dois íons a um décimo de seu valor, é necessário aumentar a sua distância 10 vezes.

[2] Em relação à interação carga-carga, ou iônica, em um certo sentido, é apenas uma questão de escolha classificá-la como inter ou intramolecular.

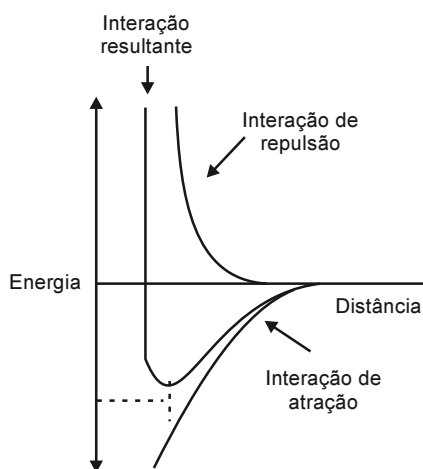



Figura 1.2 Representação das interações de repulsão e atração resultante em função da distância de separação.

Moléculas com carga (íons) também interagem com moléculas sem carga. A energia de interação entre uma molécula dotada de carga e uma molécula polar (portanto, com um momento de dipolo permanente), mas sem carga, é do tipo atrativo, possui magnitude considerável e varia com o inverso do quadrado da distância:

$$U_{\text{carga-dipolo}} \propto \frac{1}{r^2} \qquad (1.2).$$

A variação com o inverso do quadrado da distância significa que esta interação decai muito mais rapidamente: se a distância for aumentada 10 vezes, a interação reduz-se a um centésimo.

Mesmo moléculas destituídas de carga líquida podem apresentar considerável interação atrativa ou repulsiva. A interação repulsiva é de curta distância: quando duas moléculas neutras se aproximam, à medida que a distância que as separa vai-se reduzindo, a repulsão entre as nuvens eletrônicas aumenta de forma significativa (Figura 1.2).

Enquanto as interações de repulsão derivam da interação desfavorável entre as nuvens eletrônicas, as interações de atração entre moléculas não-carregadas podem-se originar da interação entre diferentes regiões das moléculas onde a densidade de cargas é diferente, originando diferentes tipos de interações de baixa energia, genericamente denominadas *interações de van der Waals*.

Sob a denominação interações de Van der Waals incluem-se:

1) As *interações* de *Keeson* (*interação dipolo-dipolo*)[3], próprias de moléculas polares, aglomeradas por forças de atração moderadas como, por exemplo, em cetonas ou haletos de alquila. As interações de Keeson são fracas (cerca de 2 a 10 kJ/mol) e tornam-se gradualmente mais fracas com a separação entre as moléculas, variando com o inverso do cubo da distância ($U \sim 1/r^3$). Isto significa que, se a distância aumentar 10 vezes, a energia potencial de interação reduz-se a um milésimo.

2) As *interações* de *Debye* (*interação dipolo-dipolo induzido, efeito de indução*), observadas em moléculas com dipolos permanentes que interagem com moléculas sem dipolo, mas suscetíveis a uma fácil polarização. Tais interações são mais fracas que as dipolo-dipolo (cerca de 1 kJ/mol ou menos) e variam com o inverso da distância na sexta potência ($U \sim 1/r^6$), ou seja, decaem de magnitude de modo muito mais rápido do que as interações dipolo-dipolo, pois um aumento de distância em um fator de 10 teria como resultado uma diminuição da energia em um fator de 1 milhão.

3) As *interações* de *London* (*interação dipolo induzido-dipolo induzido*[4], *efeito de dispersão*). Estas interações ocorrem entre moléculas sem dipolo permanente (por exemplo, hidrocarbonetos e gases como nitrogênio e gás carbônico) e dependem

[3] Trata-se, aqui, de dipolos permanentes.
[4] Também chamados de dipolos instantâneos, que podem ser pensados como originados de assimetrias instantâneas na distribuição eletrônica que induzem assimetrias em moléculas vizinhas.

fortemente da *polarizabilidade*[5] das moléculas. Podemos visualizar esta interação como sendo o efeito de uma nuvem eletrônica temporariamente distorcida em uma dada molécula que induz uma deformação nas nuvens eletrônicas de moléculas vizinhas. Sua intensidade pode variar de menos de 1 a mais de 5 kJ/mol e varia com o inverso da distância na sexta potência ($U \sim 1/r^6$), da mesma forma que as interações de Debye.

A energia resultante depende das energias de atração e repulsão e apresenta um valor mínimo a uma dada distância de separação, onde a força resultante é, portanto, igual a zero. Se considerarmos a interação entre duas moléculas idênticas, a distância do mínimo de energia é chamada de *distância* ou *raio de van der Waals*. A distâncias menores que este mínimo, a repulsão aumenta de forma abrupta. Por esta razão podemos utilizar o raio de van der Waals como uma medida quantitativa do "tamanho" das moléculas, conforme a Figura 1.2.

Existem vários exemplos de interações do tipo Keeson ou Debye na formação de complexos químicos entre fármacos e diversos polímeros ou proteínas. Um caso um tanto diferente é o das interações de London, que são próprias de moléculas não-polares, as quais sofrem polarização induzida. Um exemplo concreto deste tipo de força é observado nos gases com comportamento real, associado à sua tendência de passar ao estado líquido. As interações de London explicam, por exemplo, por que o metano se liquefaz. Na equação de Van der Waals, uma das equações que procura explicar o comportamento dos gases reais, o efeito decorrente das forças de van der Waals está expresso no termo a/V^2 (vide Estado Gasoso).

Formando um grupo à parte, apareceram as *pontes de hidrogênio* que são determinadas pela presença de grupos contendo um hidrogênio ligado a um elemento fortemente eletronegativo, por exemplo, O–H, N–H, X–H.[6] O hidrogênio ligado a este tipo de átomos interage fortemente com átomos também fortemente eletronegativos presentes na mesma ou em outra molécula. O átomo "de onde" a ligação provém é denominado *doador* e o que "aceita" a ligação, *aceptor*. Uma característica importante das pontes de hidrogênio é o seu caráter profundamente direcional. Embora muito mais fortes que as interações de van der Waals já relacionadas, sua magnitude é pequena (até cerca de 15-20 kJ mol^{-1}) em comparação com as ligações iônicas ou covalentes (até 250 kJ mol^{-1}).

A presença de pontes de hidrogênio pode ser identificada com facilidade a partir do momento que analisamos a estrutura química de uma substância. Se os átomos doador e aceptor da ponte de hidrogênio estiverem em moléculas diferentes, forma-se uma ponte intermolecular. Se, pelo contrário, os átomos fortemente eletronegativos estiverem presentes na mesma molécula, a ponte é intramolecular e não terá o mesmo efeito de interação que a ponte intermolecular (Figura 1.3).

Algumas substâncias simples como os ácidos fluorídrico e clorídrico apresentam formação de pontes de hidrogênio F····H e Cl····H, respectivamente. As pontes de hidrogênio intermoleculares também ocorrem nas moléculas de água – em número de quatro por molécula, em média, duas como doador e duas como aceptor – e são responsáveis pelo comportamento anômalo da mesma, principalmente em termos

[5] A polarizabilidade mede a extensão com a qual a densidade eletrônica em uma molécula é polarizada (distorcida ou deformada) devido à ação de um campo elétrico externo.
[6] Onde X representa um halogênio.

H - F ----- H - F ----- H - F

Ácido fluorídrico

água

Ácido salicílico

Ácido fórmico

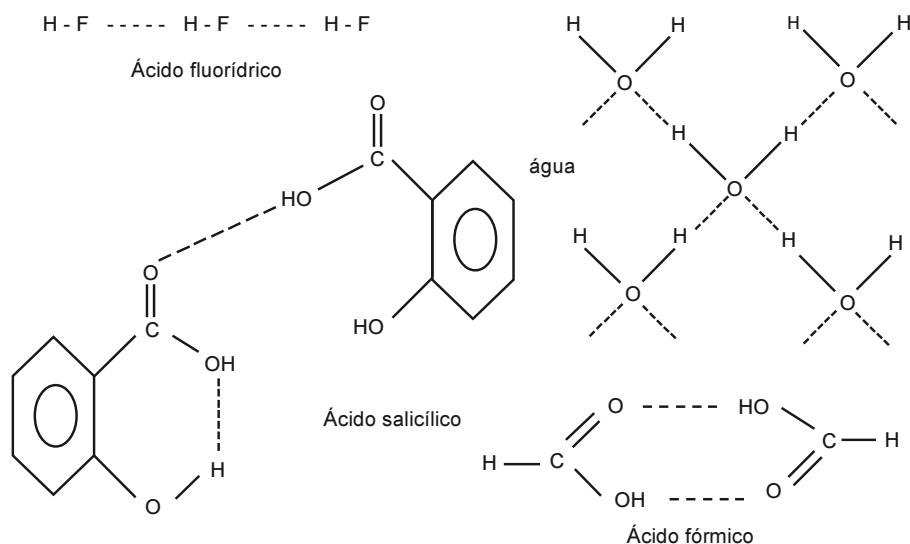



Figura 1.3 Exemplos de substâncias com formação de pontes de hidrogênio.

da alta constante dielétrica, baixa pressão de vapor e elevada temperatura de ebulição, além de responderem pelo máximo da densidade a 4 °C, mínimo do coeficiente de compressibilidade a 46 °C, mínimo da capacidade calorífica a pressão constante a 35 °C, dentre outras anomalias. Quando as moléculas são maiores e multifuncionais como o ácido salicílico, por exemplo, além da formação de pontes intermoleculares é possível encontrar também pontes de hidrogênio intramoleculares (Figura 1.3).

Cada um dos três estados da matéria está relacionado à liberdade de movimento dos átomos ou das moléculas. Nos gases, átomos e moléculas encontram-se em níveis energéticos elevados e apresentam liberdade irrestrita de movimentos de rotação, translação, vibração e oscilação. À medida que a restrição da liberdade de movimento se incrementa, átomos e moléculas são imobilizados até atingir o estado líquido. No estado sólido, átomos e moléculas só podem oscilar e vibrar sobre uma posição fixa, caracterizando uma rede ou matriz com baixo conteúdo energético. O processo reverso ocorre quando as partículas no estado sólido recebem energia suficiente para romper a matriz e passar ao estado líquido, ou, em alguns casos, diretamente ao estado gasoso. As mudanças de estado recebem denominações próprias e todas constituem transformações reversíveis, quando conduzidas à temperatura e à pressão constantes. As alterações são, neste sentido, estritamente físicas, e não devem ser confundidas com as alterações químicas, que acontecem quando, por exemplo, uma substância sólida é aquecida e liquefaz porque sofreu degradação química irreversível. Alguns açúcares[7] e polímeros apresentam tal tipo de comportamento.

Outra classificação das forças intermoleculares diz respeito às considerações sobre se as forças manifestam-se entre espécies químicas iguais ou diferentes. Neste caso, teremos uma classificação como:

[7] Quando a sacarose forma caramelo, por exemplo.

a) *forças de coesão*, que ocorrem entre espécies químicas iguais, e

b) *forças de adesão*, que ocorrem entre espécies químicas diferentes.

Esta distinção é importante no estudo dos fenômenos de superfície, como veremos adiante. O conhecimento da natureza das forças intermoleculares é essencial para o entendimento, não só do estado de agregação, como de diferentes fenômenos físico-químicos que se verificam na superfície, como tensão superficial, viscosidade e características reológicas, entre outras.

ESTADO GASOSO

Ao contrário de outras áreas da termodinâmica, o estudo das propriedades dos gases é particularmente simples. A simplicidade na descrição deve-se à característica de os gases comportarem-se de modo caótico[8], e, portanto, uma descrição estatística pode explicar suas propriedades. Para sistemas isolados, o conhecimento das propriedades de massa, volume, pressão e temperatura é suficiente para descrever de modo integral o estado gasoso. Tal conhecimento permite prever, não só o comportamento dos gases, mas também entender e aplicar os princípios fundamentais da termodinâmica, estendendo a análise aos sistemas líquidos e sólidos. A relação matemática baseada nas propriedades de massa, volume, pressão e temperatura, suficiente para descrever o estado do sistema, é chamada de *equação de estado*.

O gás, por si só, não ocupa um espaço definido, não tem fronteiras nem forma. O choque decorrente das moléculas contra as paredes do recipiente que as contém se traduz em uma propriedade à qual denominamos *pressão (P)* e que tem unidades de *força* (Newton, N) *por unidade de superfície* (ou área, em metros quadrados, m^2). Sua unidade no sistema internacional é o *Pascal* (1 Pa = 1 N/m^2), embora seja comum o uso da unidade *atmosfera* (atm) bem como do *milímetro de mercúrio* (mmHg)[9] ou *Torricelli* (Torr). A pressão também pode ser expressa em *bar*, que é uma unidade derivada do Pascal, com valor próximo ao do atm,[10] ou ainda em *psi* (*pounds per square inch* – libras por polegada quadrada)[11].

Outra propriedade dos gases é o *volume (V)* que os mesmos ocupam quando observados dentro de um espaço limitado fisicamente. O volume é medido em metros cúbicos (m^3), embora também seja usual expressá-lo em litros – L – ou mililitros – mL.[12]

Tanto a pressão quanto o volume estão relacionados com a *temperatura* (T, expresso em K ou °C)[13] e com a massa (m, expressa em gramas ou quilogramas)[14] ou número de móis (n, em móis)[15], por meio de uma *equação de estado*, a qual descreve

[8] Podemos dizer de um gás ideal que se encontra em um estado de "caos perfeito", e de fato a origem etimológica da palavra "gás" é a mesma da palavra "caos".

[9] 1 atm = 101325 Pa = 760 mmHg = 760 Torr

[10] 1 bar = 100000 Pa

[11] 1 atm = 14,7 psi

[12] 1 m^3 = 1000 L = 1 000 000 mL.

[13] T (K) = t (°C) + 273,15

[14] outra propriedade de interesse é a densidade $\rho = m/V$ expressa em g/mL ou kg/m^3 (1g/mL = 1000 kg/m^3).

[15] A denominação oficial de n recomendada pela IUPAC é "quantidade de matéria" e não "número de móis", mas esta última expressão é consagrada pelo uso, e seu significado é de fácil interpretação. Pode-se ler mais a respeito em Mills, I. M. "*The Choice of Names and Symbols for Quantities in Chemistry*". *Journal of Chemical Education* **66**, 887 (1989).

completamente o comportamento do gás. Na equação de estado, via de regra, é necessário incluir também alguns parâmetros que caracterizam o tipo de gás: a equação de estado do oxigênio é diferente da equação de estado do nitrogênio ou do gás carbônico. As diferenças são, entretanto, pequenas, uma vez que as interações são fracas nas distâncias intermoleculares típicas do estado gasoso. Quando consideramos sistemas gasosos relativamente rarefeitos ou quando não precisamos de uma grande precisão na descrição do comportamento dos sistemas gasosos, podemos negligenciar por completo as interações e usar o chamado *modelo dos gases ideais*, no qual as interações intermoleculares são consideradas nulas, e a equação de estado assume uma forma extremamente simples e independente do tipo de gás. No entanto, quando estivermos analisando sistemas a altas pressões, baixas temperaturas ou, então, quando as interações intermoleculares forem elevadas, ou ainda, quando for necessário descrever a liquefação, o modelo de gases ideais é inadequado e será necessário o uso de modelos mais elaborados.

Gases ideais

Não existem, estritamente falando, gases ideais. *Na verdade, um gás ideal é apenas um modelo, uma idealização, que parte do pressuposto de que as interações entre as moléculas são nulas.* Cada molécula de um gás ideal comporta-se como se as demais não estivessem presentes. Conseqüentemente, não importa a natureza do gás. No entanto, apesar de serem apenas gases-modelo, os gases ideais representam um exemplo de grande importância, pois permite-nos calcular com extrema facilidade as propriedades de um sistema gasoso, ainda que de modo aproximado. Um gás ideal é simplesmente uma substância gasosa que obedece à equação de estado (Equação 1.3):

$$PV = nRT \qquad (1.3),$$

onde R é a constante universal dos gases, cujo valor é R = 0,082 atm L K^{-1} mol^{-1}. Nesta equação, a temperatura deve ser expressa em Kelvin. A constante universal dos gases pode assumir outros valores, dependendo da unidade usada. Assim,

$$R = 0{,}082 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 1{,}987 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8{,}314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Este último valor corresponde às unidades do Sistema Internacional (SI) e podemos usá-lo quando a pressão for expressa em Pa e o volume em m^3.

No entanto, é interessante examinar as origens históricas e empíricas do conceito de gás ideal. No início, os estudos em condições *isotérmicas*, realizados por R. Boyle, em meados do século XVII, apontaram para uma relação inversa entre o volume ocupado por um gás e a pressão externa exercida sobre esse (Figura 1.4a). Quando a pressão aumenta sobre uma amostra gasosa, em condições isotérmicas, o volume diminui na mesma proporção que o aumento da pressão. Essa relação pode ser também expressa como $(P \propto 1/V)$ ou PV = cte.

Nos anos seguintes, os trabalhos de Charles e Gay Lussac culminaram com o estabelecimento das relações matemáticas que descreviam o comportamento dos gases a pressão e a volume constantes, isto é, em condições *isobáricas* e *isocóricas* (*isométricas*) (Figura 1.4c e 1.4b, respectivamente).

Quando a pressão for mantida constante, um aumento da temperatura leva a um aumento, na mesma proporção do volume, ou seja, a relação entre volume e

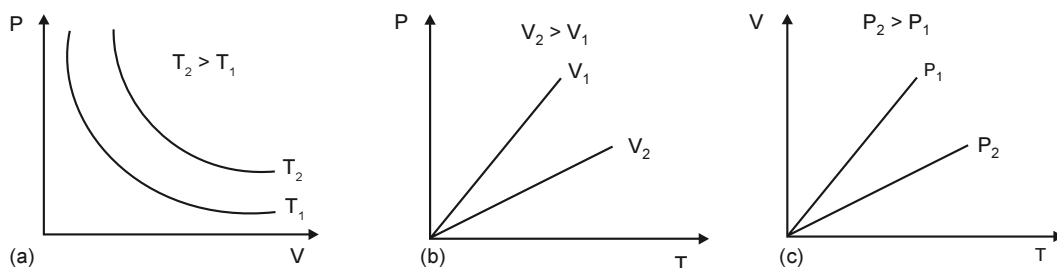



Figura 1.4 Relações entre P, V e T que descrevem o comportamento dos gases ideais.

temperatura é expressa por $(V \propto T)$. Da mesma forma, a relação entre pressão e temperatura, mantendo o volume constante, é expressa como $(P \propto T)$.

A combinação destas leis empíricas com o princípio de Avogadro (1811), de acordo com o qual volumes iguais de qualquer gás nas mesmas condições de pressão e temperatura possuem número igual de partículas, foi transformada por Clapeyron na equação geral dos gases ideais $PV = n\,RT$, onde n é o número de móis de gás.

Essa equação indica-nos a interdependência entre pressão, volume e temperatura. Importante nessa equação também é o fato de ela não se referir a nenhuma substância em particular. Se aplicarmos a aproximação de um gás ideal para o oxigênio, para o nitrogênio ou para o hélio, o resultado é exatamente o mesmo. De acordo com o conceito de gás ideal, o comportamento de um gás depende apenas do número de móis e não depende da natureza, do tipo do gás.

Os gases ideais caracterizam-se pela ausência de forças de atração ou repulsão intermoleculares. Cada molécula comporta-se individualmente, isto é, como se as outras moléculas presentes no sistema não existissem. As moléculas estão em contínuo movimento e colidem de modo elástico – sem perda de energia – com as paredes do recipiente na qual estão contidas. Sendo um modelo, o conceito de gás ideal pode ser aplicado apenas em certas circunstâncias, sob certas condições.

Para cálculos utilizando-se gases ideais, apenas a equação de estado (Equação 1.3) é suficiente para resolver o problema (Exemplo 1.1). Também é útil, para alguns problemas, considerar que, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP, P = 1atm, T = 0 ºC), o volume de 1 mol de gás ideal é de 22,4 L (facilmente verificável utilizando a própria equação de estado), o que, às vezes, facilita os cálculos (Exemplo 1.2). Note, contudo, que tal volume é válido apenas nas CNTP e não em outras condições de temperatura e pressão (veja Exemplo 1.4), de modo que não vale à pena memorizar o valor.

EXEMPLO 1.1

Cálculo da massa molecular de um gás ideal

Calcular a massa molecular de um gás cuja densidade (ρ) é de 0,241 g.L^{-1}, sabendo que a uma temperatura de 300 K e a pressão de 0,1 atm, o mesmo ocupa um volume de 1 L.

A partir de equação $PV = nRT$, observa-se que o valor desconhecido é n (número de móis). Se n = massa/massa molecular = $m/\bar{M}$ e $m = \rho\, V$, substituindo na equação dos gases ideais teremos que:

$$PV = \frac{m}{\overline{M}}RT \quad \Leftrightarrow \quad \overline{M} = \frac{\rho RT}{P}$$

$$\overline{M} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0{,}241\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\times 0{,}082\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 300\text{K}}{0{,}1\text{atm}} = 59{,}29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

EXEMPLO 1.2

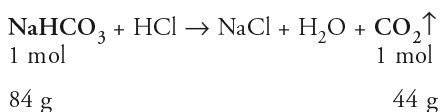
Doseamento de substâncias

Uma das aplicações da teoria dos gases ideais na prática farmacêutica é do doseamento gasométrico de substâncias que, quando decompostas em meio ácido, liberam gás.

Qual é o grau de pureza de uma amostra de 2,0 g de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) sabendo-se que a mesma, quando em contato com HCl, libera 0,480 L de CO_2, medido a 273 K e 1 atm?

A equação que descreve a reação é a seguinte:

$\mathbf{NaHCO_3}$ + HCl → NaCl + H_2O + $\mathbf{CO_2}$↑
1 mol 1 mol

84 g 44 g

Se o bicarbonato de sódio fosse 100% puro, e assumindo um comportamento ideal, 84 g (1 mol) de $NaHCO_3$, liberariam 44 g (1 mol) de CO_2, ocupando um volume de 22,4 L. Teoricamente, 2,0 g $NaHCO_3$ deveriam liberar

$$V = \frac{2{,}0g}{84g}\times 22{,}4\text{L} = 0{,}533\text{L de CO}_2.$$

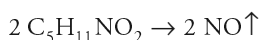
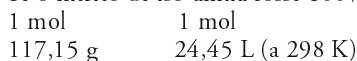
Como a amostra liberou apenas 0,48 L, a pureza da amostra é igual a

$$\frac{0{,}480\text{L}}{0{,}533\text{L}}\times 100\% = 90{,}06\%$$

EXEMPLO 1.3

Doseamento de substâncias

O nitrito de iso-amila [$(CH_3)_2CH(CH_2)_2NO_2$] é comercializado em ampolas de 7,5 mL. A densidade é 0,875 g mL^{-1}, a 25 °C. Qual a pureza do produto contido na ampola se 0,656 g de nitrito de iso-amila liberam 0,125 L de óxido nitroso (NO), sabendo-se que 1 mol de nitrito de iso-amila libera 1 mol de óxido nitroso? A reação (esquemática) é:

$$2\ C_5H_{11}NO_2 \rightarrow 2\ NO\uparrow$$

Se o nitrito de iso-amila fosse 100% puro,
1 mol 1 mol
117,15 g 24,45 L (a 298 K)

Considerando a densidade da substância, 7,5 mL contido na ampola equivalem a 6,56 g:

$$m = \rho V = 0{,}875\text{g.mL}^{-1}\times 7{,}5\text{mL} = 6{,}56\text{g}$$

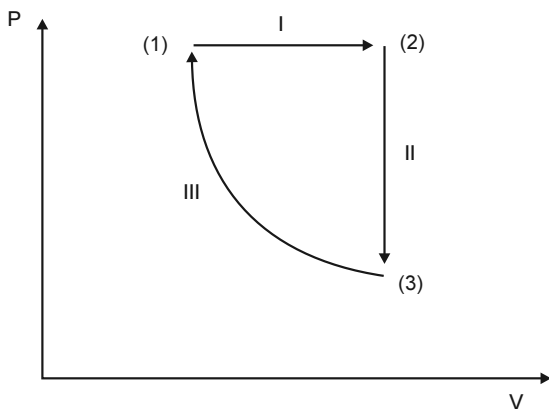
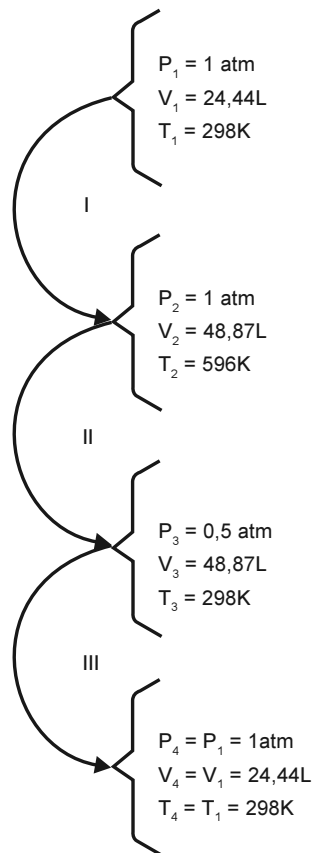
Teoricamente, 117,5 g liberam 24,45 L, assumindo 100% de pureza. Logo, 0,656 g deveriam liberar 0,137 L de NO. Como a amostra liberou apenas 0,125 L, isto quer dizer que a pureza da amostra é igual a

$$\frac{0{,}125\text{L}}{0{,}137\text{L}} \times 100\% = 91{,}3\%$$

EXEMPLO 1.4

Cálculos de pressão, volume e temperatura usando a equação de estado de um gás ideal

Uma amostra de 1 mol de um gás ideal, inicialmente a 25 ºC e 1 atm de pressão, é aquecida isobaricamente até que seu volume duplique. Após essa expansão, a amostra é resfriada isometricamente até a sua temperatura inicial. Depois dessa etapa, a amostra sofre compressão isotérmica retornando ao estado inicial. Calcule a pressão, o volume e a temperatura de cada estado intermediário pelo qual passa o gás e esboce as transformações em um diagrama *P* x *V*.

Resolução: A melhor maneira de resolver é, antes de tudo, esquematizar bem o problema. Nesta esquematização, é essencial distinguir entre os estados (e as variáveis relacionadas a estes) e as transformações entre os estados. Trata-se de uma transformação global cíclica (pois o estado final é igual ao estado inicial), consistindo em três etapas (três transformações elementares), a saber: uma isobárica (I), uma isométrica (II) e uma isotérmica (III). Logo, há três estados envolvidos (1), (2) e (3), sendo que a transformação (I) leva do estado (1) ao estado (2), a transformação (II) do estado (2) ao estado (3) e a transformação (III), do estado (3) de volta ao estado inicial (1). Calculado-se primeiro o volume por meio da equação de estado dos gases ideais e depois considerando, em cada transformação, o que se mantém constante e o que se modifica (e quanto), chega-se facilmente a

Com base nestes resultados, é possível traçar o diagrama do processo com suas três etapas. Em um diagrama *P* x *V*, uma isóbara é uma reta paralela ao eixo dos volumes (pois a pressão não se altera), uma isométrica é uma reta paralela ao eixo das pressões (pois o volume não se altera) e uma isoterma é uma hipérbole.

Uma conseqüência prática dos pressupostos implícitos no modelo dos gases ideais é a fácil descrição de misturas gasosas. Partindo do pressuposto do comportamento independente das moléculas, é fácil deduzir que, em uma mistura de gases ideais, cada gás irá se comportar como se estivesse ocupando, sozinho, a totalidade do recipiente, nas dadas condições de temperatura. Este pressuposto fundamenta a chamada *lei de Dalton*, de acordo com a qual, em uma mistura de gases, cada gás exerce uma pressão relativa equivalente à fração molar deste em relação à pressão total da mistura. Essa pressão é chamada de pressão parcial do componente.

Se x_i é a fração molar de cada um dos componentes da mistura, ou seja, o quociente entre o número de móis da substância e o número de móis total da mistura, isto é,

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \qquad (1.4)$$

P_T é a pressão total da mistura e P_i é a pressão de cada um dos componentes, é possível afirmar que

$$P_i = x_i P_T \quad \Leftrightarrow \quad P_i = P_T \frac{n_i}{n_T} \qquad (1.5)$$

onde n_i = número de móis do componente e n_T é o número total de móis da mistura. Os próximos exemplos mostram a aplicação da lei de Dalton ao cálculo de problemas em misturas gasosas.

EXEMPLO 1.5

Lei de Dalton:

Em uma câmara de 10 L, são misturados 1 mol de nitrogênio e 3 móis de hidrogênio, a 298 K. Determine a pressão total à qual está submetido o sistema e quais serão as pressões parciais.

$n_T = 1 + 3 = 4$
$x_{N2} = n_{N2}/n_T = 1/4 = 0,25$
$x_{H2} = n_{H2}/n_T = 3/4 = 0,75$

Assumindo um comportamento ideal, a pressão total do sistema será: $P = nRT / V$

$$P = \frac{4\text{mol} \times 0{,}082\text{atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}{10\text{L}} = 9{,}8\text{atm}$$

A pressão parcial do nitrogênio será: 9,8 × 0,25 = **2,45 atm**
A pressão parcial do hidrogênio será: 9,8 × 0,75 = **7,35 atm**

EXEMPLO 1.6

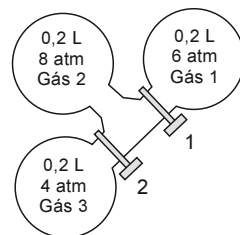
Lei de Dalton:

Três balões de 0,2 L, a 298 K, contendo cada um deles um gás diferente à pressão diferente, são comunicados um com os outros por meio da abertura das válvulas 1 e 2 (vide figura). Considerando que o volume morto no sistema é desprezível, qual é a pressão total no final e qual a pressão parcial de cada um dos gases da mistura?

No estado inicial, o número de móis de cada gás corresponde a:

$$\text{Balão 1:}\quad n_1 = \frac{PV}{RT} = \frac{8\text{atm} \times 0{,}2\text{L}}{0{,}082\text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298K} = 0{,}0655\text{mol}$$

$$\text{Balão 2:}\quad n_2 = \frac{PV}{RT} = \frac{6\text{atm} \times 0{,}2\text{L}}{0{,}082\text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}} = 0{,}0491\text{mol}$$

$$\text{Balão 3:}\quad n_3 = \frac{PV}{RT} = \frac{4\text{atm} \times 0{,}2\text{L}}{0{,}082\text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}} = 0{,}0327\text{mol}$$

Número de móis totais: 0,1473 móis

Quando as válvulas são abertas, o volume total final = 0,6 L

Logo, a pressão final será

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}1473\text{mol} \times 0{,}082\text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1}}{0{,}6\text{L}} = 6\text{atm}$$

As pressões parciais exercidas por cada gás serão:

$$P_2 = 6\text{atm} \times \frac{0{,}0491\text{mol}}{0{,}1473\text{mol}} = 2{,}000\text{atm}$$

$$P_1 = 6\text{atm} \times \frac{0{,}0655\text{mol}}{0{,}1473\text{mol}} = 2{,}668\text{atm}$$

$$P_1 = 6\text{atm} \times \frac{0{,}0327\text{mol}}{0{,}1473\text{mol}} = 1{,}332\text{atm}$$

A equação de estado dos gases ideais, apesar de ser apenas uma idealização, expressa com relativa precisão o comportamento de praticamente quaisquer sistemas gasosos reais, independentemente da sua natureza, sob condições de baixa pressão e temperatura ambiente ou acima da ambiente. Se a pressão for muito elevada, as moléculas passam a ficar muito próximas entre si, de modo que não podemos mais desprezar as forças de interação. A baixas temperaturas vale o mesmo raciocínio, pois as moléculas então tornar-se-ão mais lentas e a capacidade de interagir entre si, conseqüentemente, é aumentada. Nestas condições de baixa temperatura ou alta pressão, portanto, a equação de estado dos gases ideais passa a não descrever corretamente o comportamento dos sistemas gasosos.

Esta falha da equação de estado dos gases ideais em descrever o comportamento é particularmente visível se considerarmos as previsões a respeito do volume de uma amostra gasosa a baixas temperaturas. À medida que a temperatura é reduzida isobaricamente, o volume deve ser reduzido à mesma proporção. É fácil mostrar que, se a temperatura atingir 273,15 °C, a equação de estado dos gases ideais prevê um volume igual a zero, independentemente da pressão. Esta temperatura é definida como o zero da escala Kelvin (Figura 1.5). Ora, um volume

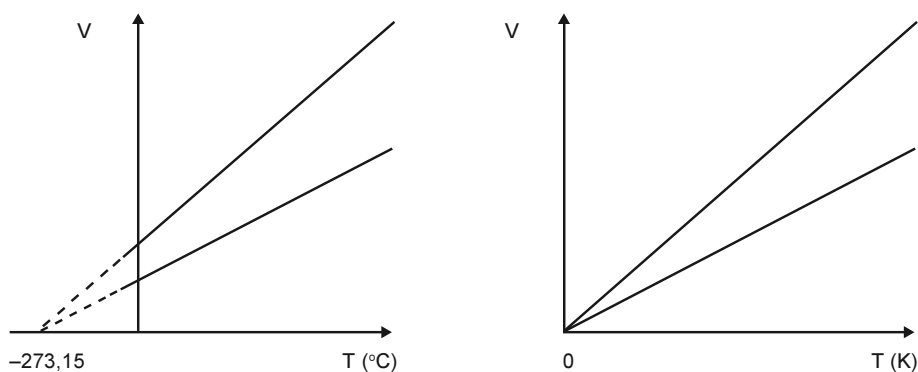



Figura 1.5 Lei de Charles-Gay Lussac, que relaciona o comportamento do volume em função da temperatura, a pressão constante.

igual a zero é um absurdo, significaria que a substância "desaparece". Esta falha da equação de estado dos gases ideais motivou o surgimento de teorias mais elaboradas sobre o comportamento dos gases, as quais serão vistas com mais detalhe logo a seguir.

Gases reais

Para contornar problemas como o desaparecimento do volume a zero Kelvin ou a impossibilidade de descrever a liquefação, bem como para calcular de modo mais preciso o comportamento dos sistemas gasosos a baixas temperaturas ou altas pressões, foram desenvolvidos diversos *modelos de gases reais* que levam a diversas equações de estado que consideram explicitamente as forças de atração e de repulsão entre as moléculas. As equações de estado, além de levar em conta tais interações, devem também expressar a dependência em relação à natureza do gás. Enquanto em uma descrição de gases ideais, todo e qualquer gás, não importando a sua composição, deveria comportar-se da mesma maneira, em uma descrição de gases reais a própria equação de estado é diferente, dependendo da composição ou da natureza do sistema.

Um gás real é aquele cujas propriedades não podem ser descritas pela equação de estado dos gases ideais, $PV=nRT$. A abordagem mais genérica dos gases reais parte da definição de um "*desvio" em relação à idealidade*. Um gás real é caracterizado por um parâmetro dependente da temperatura, da pressão e da natureza do gás, chamado de *fator de compressibilidade z*, o qual mede o quanto o seu comportamento difere do comportamento de um gás ideal nas mesmas condições, mais precisamente mede o quociente do volume realmente ocupado por um gás e o volume ideal nas mesmas condições de pressão e temperatura.

$$z = \frac{V}{V_{ideal}} = \frac{V}{\frac{nRT}{P}} = \frac{PV}{nRT} \qquad (1.6)$$

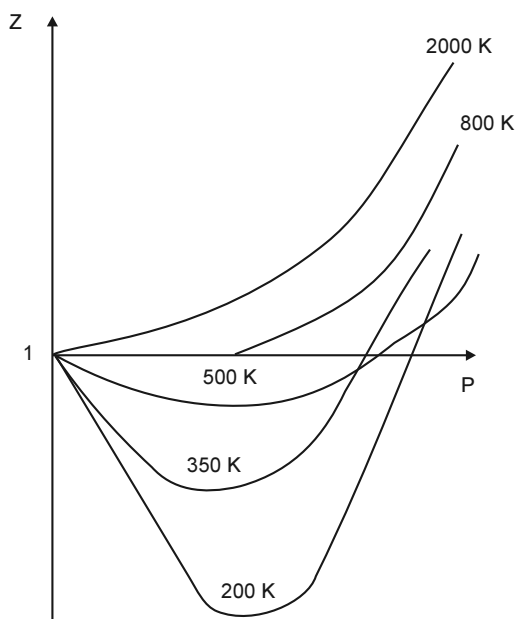



Figura 1.6 Fator de compressibilidade dos gases reais em função da pressão, em diferentes temperaturas.

Obviamente, $z = 1$ em qualquer condição para um gás ideal e, via de regra, $z \neq 1$ para um gás real. Ademais, é possível interpretar o desvio: se $z > 1$, o volume ocupado é maior do que o previsto pela equação dos gases ideais, significando que as forças de repulsão são mais acentuadas que as de atração. Se, porém, $z < 1$, as forças de atração predominam sobre as de repulsão.

De um modo geral, este fator de compressibilidade varia com o tipo de gás, com a temperatura e com a pressão. Uma representação esquemática de como varia o fator de compressibilidade com a temperatura, à pressão constante, pode ser vista na Figura 1.6. A altas pressões e temperaturas predomina a repulsão, ao passo que a baixas pressões, sobretudo quando a temperatura também for baixa, predominam as forças de atração.

Qualquer que seja a temperatura, porém, o valor-limite de z a baixas pressões é igual a 1, isto é, independente da temperatura, *um gás suficientemente rarefeito tende a comportar-se como um gás ideal.* Utilizando o conceito de fator de compressibilidade z como ponto de partida, as diferentes equações de gases reais podem ser modeladas supondo sucessivas correções ao conceito de gás ideal, buscando levar em conta interações e expressando o fator z em função dessas interações. Um gás real comporta-se como um "desvio" do comportamento de um gás ideal e a forma desse desvio – a expressão matemática de z – depende do modo como as interações são levadas em conta.

A primeira tentativa de correção dá-se mediante a introdução do conceito de *volume excluído molar* ou *covolume* (b) dentro da equação $PV = nRT$. Assim, a equação transforma-se em

$$P(V - nb) = nRT \qquad (1.7),$$

que é chamada de *equação do covolume*, a qual representa um modelo um pouco melhor que o dos gases ideais, embora também imperfeito. Este fator b está relacionado ao volume que as moléculas do gás "excluem", proporcional ao tamanho aparente das moléculas, ou seja, aquele volume que não está livre para a movimentação das moléculas, sendo, portanto, uma medida das *interações repulsivas*.

Aqui, assumimos que, para cada valor de pressão e temperatura, o gás (real) apresenta um volume molar real diferente do volume ideal. A expressão P(V–b) = nRT, para $n = 1$ mol (onde $V = \overline{V}$), pode ser escrita, após multiplicação dos termos e isolamento de $\overline{V}$, como:

$$\overline{V} = b + \frac{RT}{P} \qquad (1.8).$$

Se $(\bar{V} / \bar{V}_{ideal}) = z$, teremos

$$z = \frac{b + [\frac{RT}{P}]}{\frac{RT}{P}} = \frac{bP}{RT} + \frac{RTP}{RTP} = \frac{bP}{RT} + 1$$

logo, $$z = 1 + \frac{b}{RT} P \qquad (1.9).$$

A equação resultante descreve uma função linear para z, onde a interseção tem o valor 1 e o coeficiente angular (inclinação) da reta vale *(b/RT)*. Como b é uma constante específica para cada gás, fica claro que a equação do covolume descreve casos *particulares* e que o caráter geral da equação dos gases ideais se perde. Quando essa equação é aplicada a diferentes gases, observa-se uma boa concordância para o hidrogênio e o hélio, mas não para a maioria dos gases conhecidos (Figura1.7). Em outras palavras, para gases como o N_2 e CO_2, o comportamento real não pode ser explicado considerando unicamente o fator volume excluído molecular (b). Ambos os gases, cujas moléculas apresentam interações atrativas mais fortes do que o hidrogênio, mostram um evidente desajuste em relação ao valor teórico de z previsto pela equação do covolume (1.9).

O fator b sozinho, portanto, não explica o comportamento real, conforme ilustra a Figura 1.7. De modo aproximado, pode-se dizer que quanto maior a depressão da curva, maiores são as interações intermoleculares atrativas e, conseqüentemente, maior a facilidade de liquefação desse gás.

Em uma segunda aproximação, o efeito do fator *interação molecular atrativa* (a) é considerado na equação de van der Waals, a seguir apresentada, a qual é talvez a mais conhecida para descrever os gases reais.

$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right][V - nb] = nRT \qquad (1.10),$$

onde n é o número de móis; a e b são constantes (de atração e repulsão, respectivamente) específicas para cada gás e R é a constante universal dos gases. Repare na semelhança entre essa equação e a dos gases ideais: há uma *correção atrativa* no primeiro termo, relativo à pressão e uma *correção repulsiva* no segundo termo, concernente ao volume. Esta equação também pode ser expressa como:

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2} \qquad (1.11).$$

Um gás que obedece à equação de van der Waals é também chamado de um *gás de van der Waals*. A equação de van der Waals também é um modelo[16], no sentido de que os gases reais não obedecem por completo a ela, mas a descrição que fornece é extremamente precisa. Alguns exemplos de valores de a e b para diferentes gases encontram-se na Tabela 1.2. Os gases *n*-butano e *iso*-butano passam facilmente ao

[16] O caráter de modelo da equação de van der Waals fica claro quando se considera que nela tanto o termo a de atração quanto o termo b de repulsão são considerados constantes, dependendo apenas do tipo de substância e não da temperatura e da pressão, o que não corresponde necessariamente à realidade.

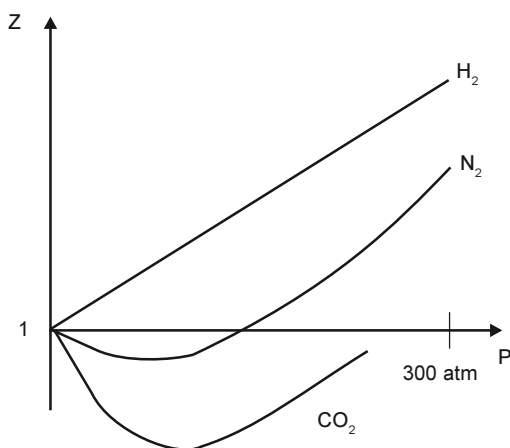



Figura 1.7 Fator de compressibilidade dos gases, na mesma temperatura, em função da pressão.

estado líquido à temperatura ambiente, conforme demonstra o fato de utilizarmos gás de cozinha liquefeito. Assim também são o etano e o monóxido de carbono. No caso do CO_2, utilizado nos extintores de incêndio, o mesmo passa diretamente do estado gasoso para o sólido, quando a pressão é elevada de forma moderada.

Utilizando-se os parâmetros de van der Waals *a* e *b*, podemos estimar o fator de compressibilidade *z*. De fato, devemos reescrever a equação de van der Waals multiplicando termo a termo, o que resulta, depois de rearranjar os termos, para $n = 1$, em:

$$P\overline{V} = RT - \frac{a}{\overline{V}} + Pb + \frac{ab}{\overline{V}^2} \qquad (1.12),$$

de maneira que pode ser mostrado que o fator de compressibilidade *z* é simplesmente:

$$z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\overline{V}^{-1} + \left(\frac{ab}{RT}\right)\overline{V}^{-2} \qquad (1.13)$$

A interpretação é simples: se o volume molar for muito grande (baixa pressão, ou seja, rarefação), o último termo da Equação 1.13 é muito pequeno e, portanto, o comportamento-limite de *z* a volume elevado é uma linha reta que depende do valor (*b-a*/*RT*), conforme mostra a Figura 1.6. Em tais condições, a temperaturas suficientemente baixas, o termo *a*/*RT* predomina sobre *b* (predomínio das interações atrativas) e a inclinação inicial será negativa. A temperaturas elevadas, *b* predomina sobre *a*/*RT* (predomínio das interações repulsivas) e a inclinação inicial será positiva. Na temperatura em que $b = a/RT$, a reta-limite tem inclinação nula, e, assim sendo, mesmo a pressões moderadas o fator *z* tem valor próximo a 1. O gás comporta-se como um gás ideal em uma ampla faixa de pressões, não pela ausência de interações, mas porque as interações atrativas e repulsivas se compensam. Esta temperatura recebe o nome de *Temperatura de Boyle* (T_B)

$$b - \frac{a}{RT_B} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_B = \frac{a}{Rb} \qquad (1.14)$$

TABELA 1.2 Valores para as constantes de a e b

Gás	a [L^2 atm mol^{-1}]	b [L mol^{-1}]
n-butano	14,47	0,1226
iso-butano	12,87	0,1142
CO	1,485	0,03985
CO_2	3,592	0,04267
etano	5,489	0,06380
H_2	0,2444	0,02661
N_2	1,390	0,03913
O_2	1,360	0,03183

(*) 1 MPa ≅ 10 atm. (Fonte: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 72º ed. 1991-1992, modificada.)

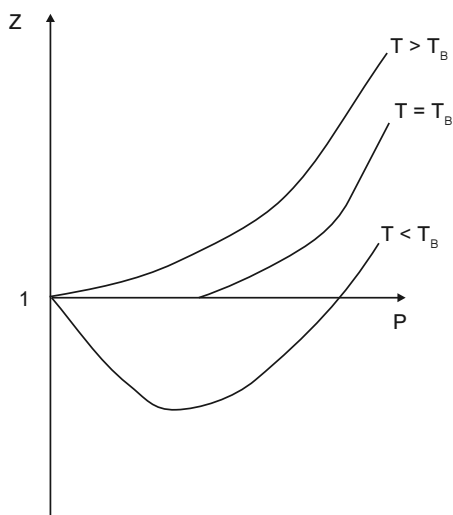



Figura 1.8 Temperatura de Boyle e o comportamento de um gás real.

e sua importância reside no fato de que ela separa duas regiões de comportamento distintas: abaixo da temperatura de Boyle, há uma faixa de pressões, onde $z < 1$, mas, acima da temperatura de Boyle, $z > 1$ a qualquer pressão, como se pode ver na Figura 1.8.

A equação de van der Waals permite não apenas uma melhor descrição do comportamento dos gases, mas também possibilita-nos compreender o fenômeno da liquefação. A Figura 1.9 mostra várias isotermas de um gás de van der Waals, desde temperaturas elevadas até baixas temperaturas. A altas temperaturas (T_3 na figura), a forma destas isotermas é praticamente igual à dos gases ideais. Abaixo de uma determinada temperatura, denominada *temperatura crítica*, as isotermas (como T_1) passam a apresentar uma forma sigmoidal, isto é, reduzindo-se o volume, à temperatura constante, a pressão inicialmente aumenta, atingindo um máximo (ponto I) e, após, começa à diminuir, atingindo um mínimo (ponto II) e aumentando novamente. Esta região entre o mínimo (II) e o máximo (I) de pressão, onde a pressão aumenta com o aumento de volume, é dita "mecanicamente instável" e é fisicamente destituída de significado, pois um aumento de pressão leva a um aumento de volume, o que acarreta um aumento maior ainda de pressão, de forma explosiva.

Enquanto a curva sigmoidal corresponde à pressão teórica prevista de acordo com a equação de van der Waals, experimentalmente constata-se que em sistemas em equilíbrio a pressão mantém-se constante após atingido um determinado volume molar (o sistema, por assim dizer, "evita" a região mecanicamente instável). No lugar das curvas sigmoidais, portanto, constrói-se um "patamar" à pressão constante, conforme se vê na Figura 1.9. À esquerda do patamar teremos a região líquida e, à direita, o vapor, ou seja, o patamar é uma linha horizontal ligando o volume molar do líquido ao volume molar do vapor.

Figura 1.9 Isotermas de um gás de van der Waals e o equilíbrio líquido-vapor.

A liquefação de uma amostra de vapor por meio da aplicação de pressão à temperatura constante é analisada em detalhe na Figura 1.10. A amostra, inicialmente constituída apenas de vapor (ponto A), é comprimida e, quando a pressão atinge o valor P_1 no ponto B, forma-se a primeira porção do líquido. Uma redução posterior do volume não acarreta aumento de pressão. Em seu lugar, a pressão é mantida constante às custas da variação de volume devida ao aumento gradativo da quantidade de líquido e à diminuição

Figura 1.10 Liquefação de um gás real.

gradativa da quantidade de vapor. No ponto C, por exemplo, já teremos uma conversão significativa de vapor em líquido. Quando a compressão for suficientemente grande, de modo a reduzir o volume do sistema ao ponto D, teremos o desaparecimento do vapor e o sistema será constituído inteiramente pela fase líquida. Uma compressão posterior levará a um drástico aumento de pressão (ponto E).

A porção da isoterma T_1 da Figura 1.9, que se encontra entre o ponto do volume molar do vapor e o máximo (I), não corresponde a estados de equilíbrio, mas, por outro lado, também não é mecanicamente instável. Na verdade, os pontos de estado correspondentes a essa porção da isoterma podem ser realizados experimentalmente sob condições controladas e consistem em *estados metaestáveis*, uma vez que podem existir experimentalmente, mas uma leve perturbação acarretará a destruição de tais estados e a busca, por parte do sistema, dos estados de equilíbrio mais próximos. Considerações análogas valem para a porção da isoterma T_1 entre o volume molar do líquido e o mínimo (II).

A temperatura abaixo da qual as isotermas passam a ter uma forma sigmoidal, a temperatura crítica (T_C), é uma característica de cada gás e representa a *temperatura acima da qual é impossível liquefazer um gás por compressão*, por maior que seja a pressão aplicada. O ponto exato do desaparecimento da forma sigmoidal e que, portanto, limita a região onde vapor e líquido podem estar em equilíbrio é chamado de ponto crítico ou de estado crítico, sendo caracterizado pela *temperatura, pela pressão e pelo volume críticos,* T_c, P_c *e* V_c. No ponto crítico não há distinção entre líquido e vapor.

Para um gás de van der Waals, é possível mostrar que a temperatura crítica pode ser calculada a partir dos parâmetros a e b ou da temperatura de Boyle:

$$T_C = \frac{8}{27} T_B = \frac{8a}{27Rb} \qquad (1.15).$$

O fator de compressibilidade de um gás de van der Waals no ponto crítico tem um valor fixo, independente de *a* ou *b* (independente, portanto, da natureza do gás):

$$z_c = 3/8.$$

A transição do estado gasoso para o líquido depende da pressão e da temperatura. Para toda substância no estado gasoso, acima da temperatura crítica, não é possí-

vel liquefazer o gás por compressão. De modo análogo, para todo gás aquecido até sua T_c existe uma pressão correspondente, que é a *pressão crítica* (P_c). Para a água a T_c é de 647 K e a P_c de 218 atm. Quando o vapor de água é aquecido acima de 647 K, a energia cinética das moléculas é tão alta que não há pressão capaz de torná-la líquida. E, de maneira complementar, quanto mais baixa for a temperatura da água em relação a 647 K, menor será a pressão necessária para levar o vapor de água ao estado líquido. Esse princípio é válido para todos os gases conhecidos e está intimamente vinculado às forças de interação molecular, conforme se depreende da comparação dos valores contidos na Tabela 1.3. Uma vez que somente abaixo da temperatura crítica o gás pode ser liquefeito por compressão, um gás em tais condições recebe a denominação especial de "vapor", muito embora nem sempre esta distinção entre gás e vapor seja feita.

TABELA 1.3 Valores para a temperatura crítica, pressão crítica, densidade crítica e valor de z na temperatura crítica

Gás	Tc [K]	Pc [MPa]	Densidade crítica g cm^{-3}	z_C
n-butano	425,1	3,784	0,228	0,273
iso-butano	407,8	3,630	0,226	0,275
CO	132,9	3,499	0,301	0,295
CO_2	304,1	7,375	0,468	0,274
etano	190,5	4,604	0,162	0,288
H_2	33,0	22,06	0,031	0,229
N_2	126,2	3,39	0,313	0,289
O_2	154,6	5,043	0,436	0,288

(*) 1 MPa ≅ 10 atm. (Fonte *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 72º Ed. 1991-1992, modificada.)

Além da equação de van der Waals, há várias outras equações que buscam descrever o comportamento dos gases reais. O leitor interessado neste assunto pode consultar obras de físico-química destinadas a químicos ou a engenheiros químicos, como as de Atkins, Castellan ou Pilla.

EXEMPLO 1.7

Equação de van der Waals:

Calcular a pressão a que se encontra submetida uma amostra contendo 1 mol de iso-butano a 20 ºC, ocupando um volume de 10 L: a) se considerássemos comportamento ideal, b) se considerássemos comportamento de gás de van der Waals, com a = 12,87 L^2 atm mol^{-2} e b = 0,1142 L mol^{-1}.

a) $$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1\text{mol} \times 0{,}082\ \text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 293\text{K}}{10\text{L}} = 2{,}4026\ \text{atm}$$

b) $$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{1 \times 0{,}082 \times 293}{10 - 0{,}1142} - 12{,}87 \times \left(\frac{1}{10}\right)^2 = 2{,}3016\ \text{atm}$$

Estado líquido[17]

Os líquidos são fases condensadas como os sólidos, mas, como os gases, exibem fluidez. A desordem estrutural, por um lado, e a mobilidade molecular, por outro, fazem com que os líquidos compartilhem propriedades intermediárias dos gases e dos sólidos. As moléculas interagem intensamente umas com as outras, mas não há ordem de longo alcance[18]. Um líquido, como um gás, é um fluido, mas não possui a capacidade de encher completamente o recipiente no qual se encontra.

Um líquido resulta da fusão de um sólido, do esfriamento de um gás ou do aumento da pressão aplicada sobre este, desde que $T < T_C$. O gás se liquefaz pela perda de energia cinética ou pelo aumento das interações moleculares atrativas. A densidade molar (relação entre massa molar e volume ocupado) dos líquidos é muito maior do que os gases, comparando-se à dos sólidos. Os líquidos ocupam um volume definido e são, diferentemente dos gases, tidos como incompressíveis.[19] Isto significa que, por maior que seja a pressão aplicada, o volume do líquido se mantém praticamente o mesmo.

Precisamente, devido ao seu caráter intermediário entre sólidos e gases, os líquidos constituem o estado de agregação da matéria de mais difícil estudo sistemático. Os gases, por serem desordenados, podem ser abordados de um ponto de vista estatístico e as interações podem ser negligenciadas ou expressas em termos simples. Quanto aos sólidos, a alta simetria de sua estrutura simplifica o tratamento teórico.

A distinção entre líquidos e sólidos, por um lado, e a distinção entre líquidos e gases, por outro, não são destituídas de ambigüidade. Do ponto de vista sólido-líquido, enquanto os sólidos apresentam sobretudo um comportamento elástico (retorno à forma original após uma pequena deformacão), os líquidos apresentam um comportamento inelástico. Alguns polímeros e vidros, porém, podem exibir um comportamento híbrido e apresentar fluidez, sendo, portanto, intermediários entre líquidos e sólidos.

A distinção entre líquidos e gases também pode-se tornar pouco nítida. De fato, se aquecermos um líquido em equilíbrio com o seu vapor em um recipiente fechado, inicialmente podemos distinguir um líquido, mais denso, na parte inferior, separado claramente do vapor, e um menos denso, na parte superior. À medida que a temperatura aumenta, a densidade do gás também aumenta, enquanto a do líquido diminui. Na temperatura crítica, ambas as densidades são iguais (densidade crítica), desaparecendo o menisco que indica a separação entre as fases. Acima da temperatura crítica, não há mais a presença da fase líquida, não importando a densidade ou a pressão aplicada, só restando a fase única, um fluido, denominado *fluido supercrítico*. Os fluidos supercríticos[20] são usados em extrações, como na remoção de cafeína e nicotina ou, então, na extração de produtos farmacêuticos. O CO_2 supercrítico, por exemplo, pode ser usado para remover a cafeína, pois esta é extremamente solúvel

[17] Ao leitor interessado em uma abordagem aprofundada do comportamento dos líquidos, recomenda-se o livro de Murrel e Jenkins.
[18] Um ordenamento de curto alcance, porém, existe nos líquidos, sendo que, às vezes, tal ordenamento pode ser bastante acentuado, como no caso da água.
[19] Na verdade, a sua compressibilidade é extremamente baixa, o que justifica o seu uso em prensas hidráulicas.
[20] A respeito, ver Murrel e Jenkins.

neste fluido, além de apresentar a vantagem de ser inerte e poder ser facilmente removido por diminuição de pressão.

As moléculas dos líquidos apresentam movimentos de vibração, oscilação e, de modo mais restrito, translação e rotação. A liberdade de movimento é menor, devido a interações entre as moléculas, que são bem maiores quando comparadas com os gases, resultando em uma menor capacidade de difusão.

As propriedades mais importantes dos líquidos, como tensão superficial, viscosidade, difusão, miscibilidade, pontos de ebulição, volatilidade, etc. dependem significativamente das interações intermoleculares em um líquido e serão abordadas em detalhe em separado, em vários momentos diferentes. Por ora discutiremos de modo resumido a relação entre estas propriedades e as forças intermoleculares.

A volatilidade de um líquido pode ser medida pela *pressão de vapor* (a pressão exercida pelo vapor em equilíbrio com um líquido) ou pela *temperatura de ebulição*. Líquidos voláteis têm elevada pressão de vapor e baixa temperatura de ebulição (ex. éter etílico). A volatilidade depende muitíssimo da massa molecular – quanto maior a massa, menos volátil o líquido –, conforme se pode constatar em alcanos ou alcoóis de diferente tamanho de cadeia, assim como da presença de pontes de hidrogênio, as quais diminuem a volatilidade de modo bastante acentuado. A elevada temperatura de ebulição da água, comparada com H_2S, H_2Se, H_2Te é uma mostra do grande papel desempenhado pelas pontes de hidrogênio.

A viscosidade de um líquido é a medida da resistência friccional a uma força de cisalhamento. A presença de pontes de hidrogênio aumenta de maneira significativa a viscosidade, a ponto de o glicerol (glicerina) com três hidroxilas, quando comparado ao metanol, com uma hidroxila, mostrar um acréscimo na viscosidade de um fator de quase 2.000.

Estado sólido[21]

Os sólidos, em geral, caracterizam-se pela elevada densidade, baixa energia cinética molecular, capacidade nula de difusão, assim como pelo elevado grau de interação intermolecular, com formação de estruturas moleculares fixas, cristalinas ou amorfas, nas quais as partículas apresentam apenas movimentos de vibração e oscilação.

Quanto ao tipo de interações intermoleculares, podemos classificar os sólidos em: *covalentes*, cujas unidades básicas são unidas entre si por ligações covalentes, como no diamante; *iônicos*, cujas unidades básicas são cátions e ânions interagindo por meio de interações eletrostáticas, como, por exemplo, o cloreto de sódio; *moleculares*[22], cujas unidades básicas são moléculas que interagem por interações do tipo van der Waals, como, por exemplo, a sacarose, e *metálicos*, como o ferro ou o cobre.

Quanto à estrutura, podemos classificar os sólidos em amorfos ou cristalinos. Os *sólidos cristalinos* são formados por unidades estruturais organizadas, compostas

[21] No presente capítulo, abordaremos o estado sólido apenas de um ponto de vista físico-químico, ressaltando a importância das interações intermoleculares. Ao leitor interessado em abordagens mais completas, como, por exemplo, a análise das diferentes estruturas cristalinas, recomenda-se a consulta de obras de mineralogia ou cristalografia.

[22] Nos sólidos covalentes, as ligações intermoleculares são covalentes, ao passo que nos sólidos moleculares as ligações covalentes são apenas intramoleculares.

de íons, átomos ou moléculas, que ocorrem na forma de arranjos geométricos definidos. A estrutura dos sólidos cristalinos é a responsável por estes apresentarem ponto de fusão nítido. Ademais, cristais formados por átomos e íons, como o diamante, o NaCl, o ácido bórico são geralmente duros e apresentam ponto de fusão. Cristais formados por moléculas (sacarose, glicose, parafinas de elevado peso molecular) apresentam pontos de fusão menores, são moles e, normalmente, pouco friáveis. Segundo o arranjo geométrico, os cristais são classificados em cúbicos (NaCl), tetragonais (uréia), hexagonais, rômbicos (iodo), monoclínios (sacarose) e triclínios (ácido bórico). Um grupo especial representa os cristais metálicos (ferro, níquel, prata, cobre), formado por íons carregados positivamente e imersos em uma nuvem eletrônica. São conhecidos como condutores da eletricidade e pela elevada dureza e resistência mecânica.

Os *sólidos amorfos*, pelo contrário, apresentam sistemas desorganizados, sem arranjo geométrico definido e fundem-se dentro de uma faixa de temperatura, sem apresentar um ponto nítido de fusão. Às vezes, em vez de fusão, sofrem decomposição térmica. Muitas das suas propriedades de uso no âmbito das ciências farmacêuticas dependem sobretudo do tamanho ou do estado de divisão das suas partículas. Exemplos deste grupo são a celulose, o algodão, os amidos, as vaselinas e os diversos polímeros amorfos.

A forma como um sólido ocorre, cristalina ou amorfa, não deve ser entendida como uma característica inerente a uma determinada substância. Algumas delas, como o cloreto de sódio puro, ocorrem na natureza como uma única estrutura cristalina. Outras substâncias, pelo contrário, dependendo do processo de síntese e de purificação, apresentam-se tanto na forma cristalina quanto na amorfa. Este fato é altamente relevante do ponto de vista farmacêutico, pois uma mesma substância, que ocorra na forma amorfa ou cristalina, apresentará estabilidade química, solubilidade, velocidade de dissolução e, conseqüentemente, *biodisponibilidade*[23] diferentes.

O comportamento dos cristais, quando observados através do microscópio de luz polarizada, permite classificá-los em dois grupos:

a) Cristais isotrópicos: como o vidro e o cloreto de sódio, incluindo também sólidos amorfos, que apresentam um único índice de refração. As ondas de luz, polarizada através de um cristal de Nicol, viajam pelo cristal sob análise com a mesma velocidade, emergindo da superfície do mesmo sem alteração do plano da luz polarizada (Figura 1.11)

No campo de visão do microscópio com luz polarizada, os cristais isotrópicos aparecem como massas opacas e cinzentas.

b) Cristais anisotrópicos: são aqueles que apresentam dois ou mais índices de refração. As ondas de luz polarizada atravessam o cristal a diferentes velocidades. A luz que emerge da superfície do cristal apresenta dois ou mais planos de propagação, o que se manifesta no campo de visão do microscópio como massas multicoloridas, brilhantes, que lembram a visão de um caleidoscópio. Se o cristal apresenta dois índices de refração, é denominado *uniaxial,* pois apresenta um eixo óptico. Os que apresentam três recebem o nome de *biaxiais* e apresentam dois eixos ópticos (Figura 1.11).

[23] *Biodisponibilidade* é a medida do grau de absorção que uma substância (fármaco) sofre quando é administrada ao organismo e da sua capacidade de atingir diferentes órgãos e tecidos, exercendo uma atividade farmacológica local ou generalizada.

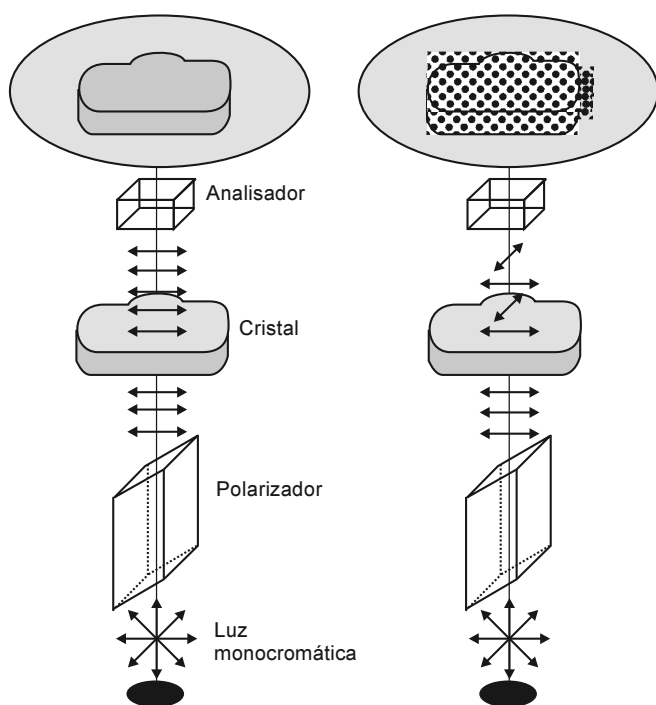



Figura 1.11 Comportamento dos cristais frente à luz polarizada. Cristal isotrópico (esquerda); cristal anisotrópico (direita).

ESTUDO COMPARATIVO: COEFICIENTES TÉRMICOS

As diferenças entre os estados de agregação podem ser estudadas no modo como os sistemas reagem a mudanças na pressão, na temperatura ou no volume. Os principais parâmetros termodinâmicos que medem estas variações são denominados "coeficientes térmicos".

O *coeficiente de dilatação volumétrica isobárica* α_P mede a variação proporcional (relativa) do volume devida à alteração da temperatura em 1 grau, mantendo-se a pressão constante. A sua unidade é o K^{-1}. Se tivermos, por exemplo, $\alpha_P = 0{,}01\ K^{-1}$, significa que um acréscimo da temperatura em 1 grau tem como resultado o aumento do volume em 1%. Para um gás ideal, pode ser mostrado que o coeficiente de dilatação volumétrica é igual ao inverso da temperatura absoluta, $\alpha_P = 1/T$, ou seja, a 25 °C, $\alpha_P = 0{,}003356\ K^{-1}$.

O *coeficiente de compressibilidade isotérmica* κ_T mede a variação proporcional do volume devida à alteração da pressão em uma unidade (por exemplo, 1 atm), mantendo-se a temperatura constante. Sua unidade é o inverso da pressão (por exemplo atm^{-1} ou bar^{-1} ou Pa^{-1}). Um coeficiente $\kappa_T = 0{,}003\ atm^{-1}$ significa que, a cada atm de acréscimo de pressão, o volume deverá decrescer em 0,3%. Para um gás ideal, $\kappa_T = 1/P$, portanto, quando a pressão for de 1 atm, $\kappa_T = 1\ atm^{-1}$. Para sólidos e líquidos, o coeficiente de compressibilidade é bastante baixo, por isso dizemos que as fases condensadas são praticamente *incompressíveis*.

A Tabela 1.4 apresenta valores dos coeficientes de dilatação e de compressibilidade para sólidos e líquidos comuns, em temperatura de 20 °C.

TABELA 1.4 Coeficientes térmicos para algumas substâncias escolhidas*

	Cobre	Grafite	Quartzo	NaCl	Hg	C_6H_6	CCl_4	Etanol	Água
α /10^{-4} (K^{-1})	0,492	0,240	0,150	1,210	1,810	12,40	12,40	11,20	2,07**
κ /10^{-6} (atm^{-1})	0,78	3,00	2,80	2,42	3,85	94	103	110	45,3

* Castellan, p. 91.
** 2,57 10^{-4}, a 25 °C

Relacionado a ambos os coeficientes anteriores está o *coeficiente de tensão a volume constante* γ_V, que mede o aumento de pressão decorrente de um aumento de temperatura, mantendo-se o volume constante. É possível mostrar que $\gamma_V = \alpha_P/\kappa_T$. Para um gás ideal, $\gamma_V = P/T = nR/V$. Quando um recipiente lacrado é aquecido, há um aumento de pressão. Podemos calcular este aumento de pressão a partir do coeficiente de tensão a volume constante γ_V, caso o aumento de temperatura seja suficientemente pequeno a ponto de podermos considerá-lo constante:

$$\Delta P \cong \gamma_V \Delta T \qquad (1.16).$$

EXEMPLO 1.8

Aumento de pressão por aquecimento isométrico:

Uma ampola lacrada e não-dilatável de 100 mL, com uma pressão interna de 1 atm, é aquecida de 25 a 30 °C. Calcule o aumento de pressão:

a) Caso a ampola contenha um gás ideal.

b) Caso a ampola contenha água ($\alpha_P = 2,57 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\kappa_T = 45,3 \times 10^{-6}$ atm^{-1}).

Resolução:

a) Existem vários métodos de resolução, por exemplo, calculando o coeficiente de tensão e multiplicando-o pela variação de temperatura. Primeiro, precisamos calcular o número de móis, utilizando a fórmula dos gases ideais:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1\text{atm} \times 0,1\text{L}}{0,082\ \text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}} = 4,09 \times 10^{-3}\,\text{mol}$$

$$\Delta P \cong \gamma_V \Delta T = \frac{nR}{V}\Delta T = \frac{4,09 \times 10^{-3}\text{mol} \times 0,082\text{atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 5\text{K}}{0,1\text{L}} = 1,68 \times 10^{-2}\,\text{atm}$$

Outra possibilidade seria resolver diretamente a equação dos gases ideais para ambos os estados: inicial e final e subtrair as pressões. *Cuidado para manter um número suficiente de algarismos significativos*!

$$P_1 = 1\,\text{atm}, \quad P_2 = \frac{nRT_2}{V} = \frac{4,09 \times 10^{-3}\text{mol} \times 0,082\text{atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 303\text{K}}{0,1\text{L}} = 1,0168\,\text{atm}$$

Resultando o mesmo ΔP.

b) Para a água, vamos supor que o coeficiente de tensão permaneça constante.

$$\Delta P \cong \gamma_V \Delta T = \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \times \Delta T = \frac{2,57 \times 10^{-4}\,\text{K}^{-1}}{45,3 \times 10^{-6}\,\text{atm}^{-1}} \times 5\text{K} = 5,673\text{atmK}^{-1} \times 5\text{K} = 28,37\text{atm}$$

A diferença é significativa. Na prática, porém, o aumento no caso da água não seria tão grande porque o recipiente usualmente pode dilatar, ainda que somente um pouco. A grande diferença de pressão, contudo, poderá se manter. Caso o recipiente contenha líquido e gás, o aumento de pressão será significativamente menor.

EM DETALHE

Coeficientes térmicos e expressões diferenciais

O estudo da dependência entre volume, pressão e temperatura (equações de estado), bem como das outras propriedades a serem estudadas nos capítulos subseqüentes, somente

pôde ser realizado de modo preciso pelo uso de cálculo diferencial e integral. Isto se deve ao fato de que a equação de estado, bem como a dependência das propriedades termodinâmicas em função de V, P e T são em geral funções complexas. A estimativa de valor das propriedades em condições nas quais não se dispõe de dados experimentais, pressupõe uma descrição acurada e detalhada da relação matemática entre propriedades a serem estudadas e propriedades que são variáveis (P, T, V).

Consideremos, para exemplificar, o volume de uma massa de substância, dependendo da pressão e da temperatura, ou seja,

$$V = V(T, P).$$

A variação no volume causada por uma pequena alteração da pressão e da temperatura depende da pressão e da temperatura iniciais, além de depender da natureza da substância. A variação infinitesimal no volume causada pela variação infinitesimal na pressão, mantendo a temperatura constante, é:

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$$

Analogamente, quando a pressão é a variável constante, teremos uma variação infinitesimal no volume causada por uma variação infinitesimal na temperatura:

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T$$

de modo que a variação total com a pressão, quando P e T variam simultaneamente deve ser:

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T$$

Esta expressão é também denominada *diferencial total* do volume em função da temperatura e da pressão. Para que possamos calcular o volume ocupado pela substância, em quaisquer condições de T e P, devemos conhecer as *derivadas parciais*:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Os coeficientes térmicos estão relacionados a essas derivadas parciais e podem ser facilmente determinados de maneira experimental.

O *coeficiente de dilatação volumétrica isobárica* (α_P) é definido como a derivada parcial do volume em relação à temperatura, dividida pelo volume. Ele mede o quanto varia proporcionalmente o volume em função da alteração da temperatura quando esta variar em um Kelvin, mantendo a pressão constante. Observe-se que a unidade resultante é K^{-1}.

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \Leftrightarrow \quad \alpha_P V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

O *coeficiente de compressibilidade isotérmica (κ_T)* é definido como a derivada parcial do volume em relação à pressão e mede o quanto varia proporcionalmente o volume perante uma variação de 1 atm na pressão, mantendo a temperatura constante. Ou seja:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \Leftrightarrow \quad -\kappa_T V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

(observe que a unidade resultante é atm^{-1} ou Pa^{-1}). O sinal negativo na definição é para levar em conta que a variação de volume e de pressão está sempre em sentidos opostos: um aumento de pressão leva a uma diminuição de volume. Esta é uma condição necessária para a

estabilidade mecânica do sistema. De fato, caso a derivada do volume em relação à pressão fosse positiva, o sistema seria mecanicamente instável, conforme discutido na seção sobre liquefação.

Em termos dos coeficientes térmicos, a diferencial total será, portanto, obtida substituindo-se as derivadas parciais pelas expressões em função dos coeficientes térmicos:

$$\mathrm{d}V = \alpha_P V\,\mathrm{d}T - \kappa_T V\mathrm{d}P$$

Outra relação importante para ser deduzida a partir das propriedades das diferenciais exatas é *coeficiente de tensão* (*isocórico ou isométrico*) γ_V. Para expressá-lo, convém lembrar uma importante relação existente entre as derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

e, portanto,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \equiv \gamma_V = \frac{\alpha_P}{\beta_T} = \textit{coeficiente de tensão,}$$

o qual permite calcular o aumento de pressão devido a um aumento de temperatura, mantendo o volume constante.

$$\mathrm{d}P = \gamma_V dT \quad \Rightarrow \quad \Delta P = \int_{T_1}^{T_2} \gamma_V \mathrm{d}T$$

Se γ_V for constante, $\Delta P = \gamma_V\ \Delta T$

Como no exemplo anterior.

2

Introdução à termodinâmica: calor, trabalho, energia e os princípios da termodinâmica

A termodinâmica estuda as propriedades macroscópicas dos sistemas materiais e suas relações, mediante uma descrição que considera as diferentes formas de manifestação e interconversão de energia. Dois aspectos importantes na termodinâmica são a sua abordagem essencialmente macroscópica e o seu caráter dedutivo. A partir de poucos princípios empíricos básicos e da definição dos conceitos essenciais, todo o corpo da termodinâmica e suas aplicações aos mais diversos sistemas podem ser derivados, utilizando-se de ferramentas matemáticas. O caminho dos princípios até as aplicações pode, muitas vezes, ser longo (e penoso), mas uma das preocupações da termodinâmica é percorrê-lo do modo mais racional, preciso e sintético possível.

CONCEITOS BÁSICOS

Sistema é uma porção do universo que é objeto de estudo e é separada do restante (*meio externo*) mediante *fronteiras* reais ou fictícias. Um sistema pode ser qualquer coisa – um frasco reacional, um recipiente, um aparelho, uma célula ou um organismo. As *fronteiras* que delimitam o sistema podem ser classificadas quanto à possibilidade de passagem de calor ou quanto à mobilidade. No primeiro caso, as fronteiras classificam-se em:

a) *Diatérmicas* – que permitem a passagem de calor.
b) *Adiabáticas* – que não permitem a passagem de calor.

No segundo caso, podemos classificá-las em:
a) *Fronteiras fixas ou rígidas.*
b) *Fronteiras móveis.*

De acordo com essas fronteiras, os sistemas podem ser classificados em:

a) *Sistemas abertos* – De um modo geral, separados do meio externo por fronteiras fictícias ou permeáveis à matéria. Estes sistemas trocam energia e matéria com o meio ambiente. Ex: frascos abertos, seres vivos, células, etc.

b) *Sistemas fechados* – São sistemas separados do meio externo por fronteiras diatérmicas, rígidas ou flexíveis. São sistemas que, embora não trocando matéria, efetuam trocas de energia sob forma de calor ou trabalho com o meio externo, como, por exemplo, certos tipos de máquinas, frascos fechados, um ferro de passar roupa ou um agitador magnético mecânico.

c) *Sistemas isolados* – Estes sistemas não trocam nem calor nem energia com o meio ambiente, encontrando-se separados deste mediante fronteiras adiabáticas rígidas. Uma garrafa térmica hermeticamente fechada pode ser considerada (com certa aproximação) um sistema isolado.

A caracterização dos sistemas termodinâmicos é realizada mediante a investigação das suas *propriedades,* as quais o caracterizam completamente e podem ser classificadas em:

a) *Propriedades intensivas:* Não dependem da extensão do sistema, ou seja, da massa ou volume do sistema ou substância analisada. Exemplos de propriedades intensivas: pressão, temperatura, índice de refração e densidade.

b) *Propriedades extensivas*, como volume, massa, número de móis, entalpia e energia interna: Dependem da extensão do sistema, ou seja, da quantidade de matéria considerada.

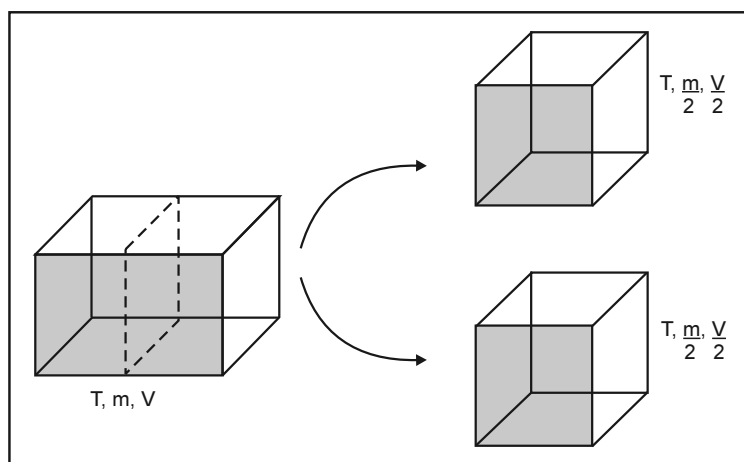



Figura 2.1 Propriedades extensivas e intensivas.

Se dividirmos ao meio, por exemplo, uma barra de ferro aquecida ao meio, cada pedaço terá a metade da massa e metade do volume, que são propriedades extensivas, mas a temperatura e a densidade da barra, que são propriedades intensivas, serão as mesmas em cada pedaço, conforme a Figura 2.1.

Algumas propriedades intensivas são derivadas de propriedades extensivas, como por exemplo, a densidade (massa/volume). Uma classe importante de propriedades intensivas são as *propriedades molares*, como volume molar, entalpia molar, capacidade calorífica molar, obtidas a partir da divisão das propriedades extensivas correspondentes pelo número de móis[1]. Aqui simbolizaremos as propriedades molares com uma barra como sobrescrito: o volume molar, por exemplo, é representado por $\bar{V}$. Outro caso de propriedades intensivas são as *propriedades específicas*, obtidas dividindo-se as propriedades extensivas correspondentes pela massa. Como exemplos, temos o *calor específico* $c = C/m$, que será discutido adiante.

A termodinâmica do *equilíbrio* estuda as propriedades dos sistemas macroscópicos em um *estado de equilíbrio* ou *estável*. Uma condição necessária, mas não suficiente, para uma situação de equilíbrio é a constância de certas propriedades intensivas com o tempo, constância esta chamada de "*quiescência*". Para haver equilíbrio de fato, além da quiescência, é necessário que o sistema "responda" de modo adequado

[1] A IUPAC recomenda a denominação "quantidade de substância" ou "quantidade de matéria" no lugar de "número de móis". Veja também nota 15 do Capítulo 1.

a uma perturbação: se o sistema estiver em equilíbrio, uma pequena perturbação não irá alterar o estado do sistema. Após a perturbação, o sistema retorna ao estado anterior. Podemos comparar esta situação de equilíbrio com a situação de *um "estado metaestável"* no qual, se não houver perturbação externa, o sistema permanece no mesmo estado, mas uma pequena perturbação pode trazer uma grande alteração no sistema. Exemplos de estados metaestáveis são a água supergelada (água líquida abaixo de 0 °C) e soluções supersaturadas.

No caso de a temperatura ser a mesma em todos os pontos do sistema e igual à temperatura do meio ambiente e se a fronteira for diatérmica, teremos um *equilíbrio térmico.* De acordo com o chamado "*princípio zero da termodinâmica*", que permite uma definição operacional de temperatura e de corpo que mede a temperatura – um termômetro, "*dois corpos que estão em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si*"[2]. Se os dois corpos A e B forem colocados em contato diatérmico com um corpo C, as propriedades de A e B se modificam enquanto houver transferência de calor entre estes e o corpo C. Após a remoção da parede entre A e B, podemos colocar estes dois corpos interconectados e perceberemos que suas propriedades não se alteram, pois eles já estão em equilíbrio térmico. A temperatura é aquela propriedade que os corpos em equilíbrio térmico entre si têm em comum, é a propriedade que A e B partilharam com C e, portanto, partilham entre si. A Figura 2.2 ilustra o princípio zero da termodinâmica.

Quando a pressão é a mesma em todos os pontos do sistema (excluídos aqui efeitos de campo gravitacional) e também igual à pressão externa, no caso de as fronteiras serem móveis, teremos um *equilíbrio mecânico*.

Finalmente, uma situação de *equilíbrio químico* pode ser caracterizada pela constância, em todos os pontos do sistema, de uma propriedade chamada *potencial químico*. Um sistema em equilíbrio manifesta estes três tipos ou três facetas de equilíbrio e não apresenta nenhuma tendência em mudar suas propriedades com o tempo.

O *estado* de um sistema é definido pela descrição completa e inequívoca do sistema baseada na enumeração de suas propriedades macroscópicas. A *existência do equilíbrio é uma condição necessária para se falar no estado de um sistema*, pois, de outro modo não se poderia atribuir um valor unívoco a propriedades tais como pressão (quando da ausência de equilíbrio mecânico) ou temperatura (quando da ausência de equilíbrio térmico). As propriedades que descrevem o estado de um sistema – funções de estado – não são todas independentes entre si. Basta que fixemos algumas poucas propriedades termodinâmicas para que as outras propriedades termodinâmicas dependentes destas também tenham o seu valor fixo. Duas amostras de água pura, nas mesmas condições de temperatura e pressão, terão a mesma viscosidade, índice de refração, etc., o que significa que as propriedades viscosidade e índice de refração não podem ser variadas de modo independente da temperatura e da pressão. Assim, dizemos que tais propriedades dependentes constituem uma função das propriedades independentes. No caso da viscosidade, poderíamos expressar

[2] Isto não é nenhuma tautologia ou obviedade. Podemos, por exemplo, raciocinar analogamente para dois eletrodos, cada um em "equilíbrio elétrico" com uma solução, porém sem estarem em equilíbrio entre si, quando conectados um com o outro mediante um fio condutor de eletricidade. Veja mais a respeito em Sears e Salinger.

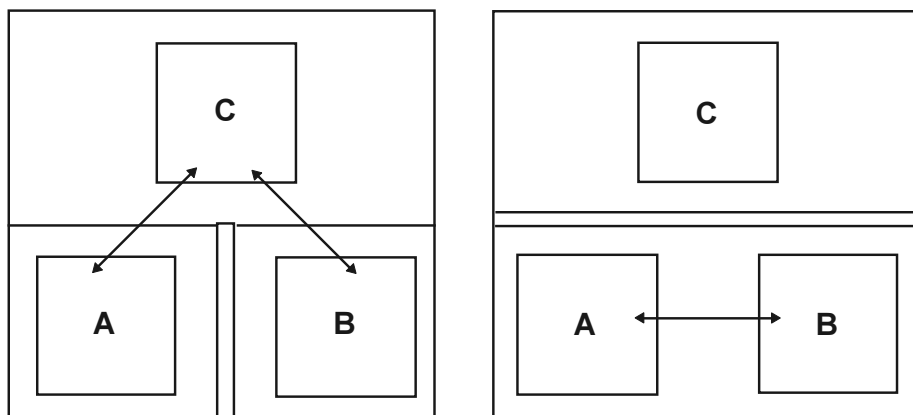



Figura 2.2 Princípio zero da termodinâmica.

matematicamente a dependência da viscosidade como uma função da temperatura e da pressão da seguinte forma:

$$\eta = \eta(T, P) \qquad \text{ou seja :} \qquad \eta = f(T, P)$$

A inter-relação entre as propriedades pode ser descrita matematicamente por uma *equação de estado*. Cada tipo de substância possui a sua própria equação de estado, como, por exemplo, a equação de estado da água líquida, a equação de estado do gás oxigênio. É possível, contudo, fazer algumas simplificações e considerar sistemas de um modo geral, cujas características, porém, sejam independentes da natureza das substâncias envolvidas, como no modelo do gás ideal.

Por exemplo, em um gás ideal P, V, n e T estão relacionados entre si pela equação de estado dos gases ideais (Equação 1.3):

$$PV = nRT$$

Devido a relações como esta, as propriedades que caracterizam o estado de um sistema não são independentes entre si. Basta que fixemos os valores de algumas propriedades escolhidas – chamadas de *variáveis de estado* para que – os valores de outras propriedades – então denominadas *funções de estado* fiquem também fixos. As funções e as variáveis de estado, portanto, descrevem o estado de equilíbrio de um sistema e não fazem nenhuma referência aos processos que levaram o sistema a este estado. De fato, elas não dependem dos fatos que conduzem o sistema ao equilíbrio[3].

A transformação que leva o sistema de um estado inicial a um estado final é chamada de *processo*. Caso o estado inicial seja igual ao final, o processo é dito *cíclico*. Processos podem ser classificados de acordo com uma série de critérios.

Quanto à velocidade e à existência ou não de equilíbrio, se a transformação ocorrer a uma velocidade infinitamente lenta, o processo é dito *quase-estático*. Pro-

[3] Mais adiante serão explicitadas as diferenças entre as funções de estado, como energia, pressão, volume, e as funções de trajetória, como calor e trabalho, as quais não dependem apenas do estado do sistema, mas dos processos envolvidos.

cessos quase-estáticos nos quais, no decurso do processo, sempre se pode caracterizar o sistema como estando em equilíbrio, são chamados de *processos reversíveis*. Esta denominação deve-se ao fato de que podem ser invertidos mediante modificação infinitesimal das condições, de forma que, se o invertermos, tanto o sistema quanto o meio ambiente podem retornar aos seus estados iniciais passando pelos mesmos estados intermediários. Um exemplo de transformação reversível é a fusão do gelo formando água líquida a 1 atm e 0 °C. Outro exemplo seria aquecer um cubo de gelo de 0 °C, fundi-lo e aquecer a água até 80 °C e depois retornar ao estado inicial, mediante resfriamento. Todas estas etapas deveriam ser conduzidas de modo infinitamente lento, de forma que, após o retorno, não apenas o sistema mas também o meio externo tenham recuperado o estado inicial.

A maior parte dos processos que ocorre na realidade, porém, sempre se realiza com uma velocidade finita e mensurável e uma diferença finita de pressão ou temperatura entre sistema e meio ambiente. Tais processos são ditos *irreversíveis* pois, mesmo quando o sistema retorna ao estado original, é impossível fazer com que o meio ambiente retorne à mesma condição de partida. Como exemplo de processos irreversíveis pode-se citar o fluxo de calor de corpos quentes para corpos frios, a fusão do gelo a uma temperatura superior a 0 °C a 1 atm de pressão e as reações químicas[4]. Às vezes, a existência de uma transformação irreversível no interior do sistema faz com que não seja possível retornar ao estado inicial. Se realizarmos o mesmo processo de aquecimento desde 0 °C até 80 °C, descrito no parágrafo anterior, com um ovo cru no lugar de um cubo de gelo, certamente não retornaríamos ao mesmo estado inicial, não importando a velocidade com a qual o processo seja conduzido.

Para muitas transformações, há várias possibilidades de se partir de um determinado estado inicial e chegar-se a um determinado estado final. Alguns dos caminhos realizam processos reversíveis, enquanto outros, irreversíveis. Quais seriam as vantagens e as desvantagens comparativas de processos reversíveis e irreversíveis? Os processos reversíveis implicam uma invertibilidade e um maior controle do processo. Os processos irreversíveis, porém, têm, via de regra, uma maior tendência em ocorrer. Pode-se dizer que possuem uma “força motriz” maior que os reversíveis. Como veremos mais adiante, contudo, apesar desta maior tendência em ocorrer, os processos irreversíveis têm um rendimento menor que os reversíveis.

Outra classificação possível para os processos diz respeito às propriedades controladas no decurso da transformação. Assim, poderemos ter *processos isobáricos*, que se dão com pressão constante, *processos isotérmicos*, nos quais a temperatura permanece constante, *processos isométricos* (também chamados de *isocóricos*), quando o volume é constante, e *processos adiabáticos*, que se realizam sem troca de calor entre sistema e o meio externo.

Quando considerarmos transformações reversíveis, podemos representá-las graficamente por intermédio de um diagrama de estados. Por exemplo, representando a pressão do sistema em função do seu volume. Na Figura 2.3, estão representadas diversas transformações pelas quais pode passar um gás ideal contido em um recipiente.

A transformação (a) é uma transformação isobárica, ou seja, a pressão mantém-se constante ao longo de todo o processo. Por isto, ela é representada por uma linha

[4] As reações químicas, embora em condições usuais, evoluam irreversivelmente ao equilíbrio, podem ser conduzidas de modo reversível em células galvânicas.

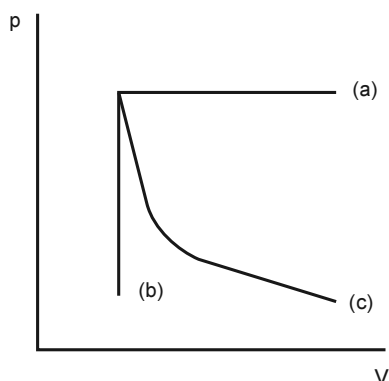



Figura 2.3 Algumas transformações em um gás ideal.

reta perpendicular ao eixo que representa a pressão. Analogamente, o processo (b), que é isométrico, pode ser representado mediante uma linha reta perpendicular ao eixo do volume. A transformação (c) é isotérmica reversível que, para um gás ideal, é representada por uma hipérbole, uma vez que

$$PV = nRT = \text{constante} \Rightarrow P = \text{constante} / V \quad (2.1).$$

O PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

O primeiro princípio da termodinâmica teve sua origem no estudo das máquinas térmicas, mas logo se reconheceu que possui aplicabilidade geral, seja em sistemas químicos usuais seja em máquinas ou processos ou, mesmo, seres vivos. Qualquer sistema deve obedecer às restrições impostas pelo primeiro princípio da termodinâmica, o qual diz respeito à conservação da energia. A energia em um sistema pode-se manifestar sob diferentes formas como calor e trabalho. A energia pode ser interconvertida de uma forma para outra, mas a quantidade total de energia do universo, isto é, sistema mais meio externo, conserva-se. Se considerarmos sistemas isolados, a energia do sistema irá se conservar, uma vez que, não havendo troca energética, não pode haver variação na energia do meio externo ou sistema.

Em uma transformação que leva o sistema de um estado inicial 1 para um estado final 2, a soma das trocas de energia entre o sistema e o meio externo sob forma de *calor* (q) ou *trabalho* (w) representa o "saldo" de energia do sistema e depende apenas dos estados inicial e final, e não da natureza ou tipo do processo, conforme mostra a Figura 2.4.

Figura 2.4 Um sistema pode ser levado de um estado inicial a um estado final por vários caminhos alternativos.

Esta soma, portanto, é igual à variação de uma propriedade – do conteúdo de *energia interna U* do sistema[5]:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w \qquad (2.2)$$

Alguns autores adotam outra convenção para o trabalho, assumindo que o trabalho realizado pelo sistema é positivo, o que leva a uma expressão diferente da primeira lei:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q - w \qquad (2.2').$$

Os cálculos, porém, não se modificam, conforme será mostrado mais adiante.

[5] Alguns livros adotam outra convenção para o trabalho, assumindo que o trabalho realizado pelo sistema é positivo, o que leva a uma expressão diferente da primeira lei:

$$\Delta U = q - w$$

A este respeito, veja nota adiante.

No exemplo mostrado na figura, o sistema pode ser levado de um estado inicial a um estado final por vários caminhos[6], o calor e o trabalho dependem do processo, mas a soma de ambos não depende:

$$q_I \neq q_{II} \neq q_{III} \text{ e também } w_I \neq w_{II} \neq w_{III},$$
$$\text{mas } q_I + w_I = q_{II} + w_{II} = q_{III} + w_{III} = U_2 - U_1$$

Uma propriedade que não depende do processo, mas somente dos estados inicial e final (como *U, P, V T)* é chamada de uma *função de estado*. Calor e trabalho não são, portanto, funções de estado e estão ligados *aos processos,* e não *aos estados*. São denominadas *funções de trajetória*. Quando a transformação for cíclica $\Delta U = 0$, pois os estado inicial e final coincidem e $U_2 = U_1$ e, portanto, o trabalho global produzido pelo sistema deve ser igual ao calor global recebido do meio externo[7].

$$\Delta U = 0 \Rightarrow q = -w \qquad (2.3).$$

Como afirmado anteriormente, todos os tipos de sistemas obedecem ao primeiro princípio, desde reações em laboratório, máquinas até seres vivos.

EM DETALHE

A formulação mais precisa da termodinâmica envolve, inevitavelmente, o uso das ferramentas do cálculo diferencial e integral. Uma variação infinitesimal de energia interna dU, relativa a uma mudança infinitesimal no estado do sistema, depende de trocas infinitesimais de calor $đq$ e trabalho $đw$[8],

$$dU = đq + đw$$

A variação de energia interna, devida a uma transformação envolvendo uma série de mudanças infinitesimais, é obtida somando-se as contribuições de cada etapa, isto é, por intermédio da integral:

$$\int dU = \int đq + \int đw \Rightarrow \Delta U = q + w$$

Deve ser notado que, enquanto a integral de dU tem como resultado uma diferença – a diferença entre a energia interna final e a inicial:

$$\int dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

as integrais de trabalho e calor não fornecem diferenças. Isto se deve ao fato de que U é uma função de estado, ao passo que q e w são funções de trajetória, ou seja, dependem do processo. A integração de uma função de trajetória resulta em um valor que depende do caminho de integração. Note-se que, sendo funções de trajetória, não faz sentido falarmos da diferença de calor entre dois estados ou da diferença de trabalho. Não existe "variação de calor" ou "variação de trabalho". O certo é considerar o calor que é cedido ou absorvido no decurso de um processo, bem como o trabalho que é realizado pelo sistema ou realizado sobre o sistema. Não tem sentido falar do "calor do sistema" ou do "trabalho do sistema",[9] somente do calor e do trabalho *envolvidos em processos*. O calor e o trabalho não dependem apenas dos estados inicial e final, mas também do tipo de processo.

[6] Podemos aquecer água de 0 °C a 100 °C, por exemplo, seja pelo calor fornecido pelo bico do fogão ou pelo trabalho elétrico dissipado em um ebulidor.
[7] Seguindo este espírito, outro enunciado da primeira lei diz que é impossível criar um *moto perpétuo de primeira espécie*, isto é, uma máquina que produza energia a partir do nada. A história da ciência está repleta de tentativas frustradas de construir tal máquina.
[8] O símbolo đ indica uma diferencial inexata e está relacionado ao fato de que q e w não são propriedades, mas funções de trajetória.
[9] Ou da "variação do trabalho ou do calor" ou da "quantidade de trabalho (ou calor) do sistema".

Uma outra conseqüência é que a variação de energia interna ao longo de um ciclo deve ser igual a zero, uma vez que o estado inicial é idêntico ao estado final, e, portanto, a energia interna inicial é a mesma energia interna final. Isto é simbolizado matematicamente com uma integral cíclica:

$$\oint dU = 0$$

Trabalho

A manifestação de energia sob forma de trabalho pode ocorrer de várias formas. Usualmente, a ocorrência de trabalho implica um deslocamento macroscópico, tal como empurrar ou arrastar um objeto, levantar um peso, etc. Quando o sistema realiza trabalho, a sua energia diminui. Na termodinâmica, trabalho ocorre na maior parte das vezes na forma de *trabalho de expansão* (w_{exp}), também chamado de trabalho *termoelástico*. Na convenção aqui adotada, o trabalho realizado pelo sistema é considerado negativo e o trabalho que o sistema "sofre" é considerado positivo.

Outras formas de trabalho que também ocorrem na investigação termodinâmica são: *trabalho elástico* ligado ao estiramento de um pedaço de borracha ou de um músculo, *trabalho elétrico* em transformações eletroquímicas, além do trabalho ligado ao aumento de superfície, dentre outros. Estas outras formas de trabalho, que são, em essência, todas as formas de trabalho, excluindo o trabalho de expansão, serão consideradas mais adiante e recebem a denominação genérica de "*trabalho útil*" ou "*trabalho extra*" (w'):

$$w = w_{\text{exp}} + w' \qquad (2.4)$$

$$\text{Se } w' = 0 \Rightarrow w = w_{\text{exp}}$$

Por enquanto, consideraremos apenas sistemas nos quais o trabalho útil é igual a zero, realizando, portanto, somente o trabalho de expansão, de modo que o subscrito (exp) será suprimido.

Quando há mudança de volume do sistema contra uma *pressão externa constante,* o trabalho de expansão será:

$$w = -P_{\text{ext}}\,\Delta V \qquad (2.5),$$

onde o subscrito ext enfatiza que se trata da pressão externa. Quando o volume permanece constante (processo isométrico), o trabalho de expansão é nulo, uma vez que $\Delta V = 0$.

Existem duas convenções de sinais de calor e trabalho na físico-química. A *convenção histórica da termodinâmica* considera positivo o calor que entra no sistema e *positivo o trabalho realizado pelo sistema*, de onde o primeiro princípio pode ser escrito $\Delta U = q - w$. De acordo com a *convenção da mecânica*, porém, o *trabalho positivo é aquele realizado sobre o sistema* (a convenção do calor permanece igual), de modo que o primeiro princípio deve ser escrito $\Delta U = q + w$. Não há nenhuma contradição nos resultados. Porém, uma vez que na primeira convenção o trabalho de expansão é $w = P_{\text{ext}}\,\Delta V$, na segunda ele deve ser definido como $w = -P_{\text{ext}}\,\Delta V$. Qualquer que seja a convenção, resulta para um *processo termoelástico contra uma pressão externa constante* que

$$\Delta U = q - P_{ext}\,\Delta V \qquad (2.6).$$

Nem sempre, porém, os processos de expansão ocorrem contra uma pressão externa constante, de modo que a expressão (2.5) não tem aplicabilidade geral. Poderíamos, por exemplo, imaginar a expansão de 1 mol de um gás ideal desde uma pressão inicial de 1 atm até uma pressão final de 0,2 atm, em uma única etapa, contra uma pressão externa igual à pressão final (Figura 2.5a). Poderíamos imaginar o mesmo processo, porém em duas etapas: a primeira constituindo-se de uma expansão contra uma pressão externa constante de 0,6 atm até que a pressão do sistema atinja este valor e após contra uma pressão constante de 0,2 atm (Figura 2.5b). O processo poderia ser realizado também em três, quatro ou mais etapas, cada vez contra uma pressão externa constante até que a pressão do sistema seja igual a esta pressão externa (a Figura 2.5c representa o processo em quatro etapas).

O trabalho efetuado em uma transformação deste tipo pode ser determinado calculando-se a área sob a curva representada em um diagrama $P_{ext} \times V$, o que pode ser compreendido da seguinte maneira: a representação de cada etapa da expansão constitui um retângulo de altura P_{ext} e base ΔV. A sua área será, portanto, $P_{ext} \times \Delta V$. O aumento do número de etapas corresponde a um aumento do "número de degraus", com correspondente aumento na área, conforme mostra a Figura 2.5.

Este "número de degraus" pode ser aumentado arbitrariamente (Figura 2.5d) até o infinito. Neste caso, teríamos que a combinação dos segmentos de reta que descrevem graficamente o processo aproximar-se-ia de uma hipérbole (Figura 2.5e).

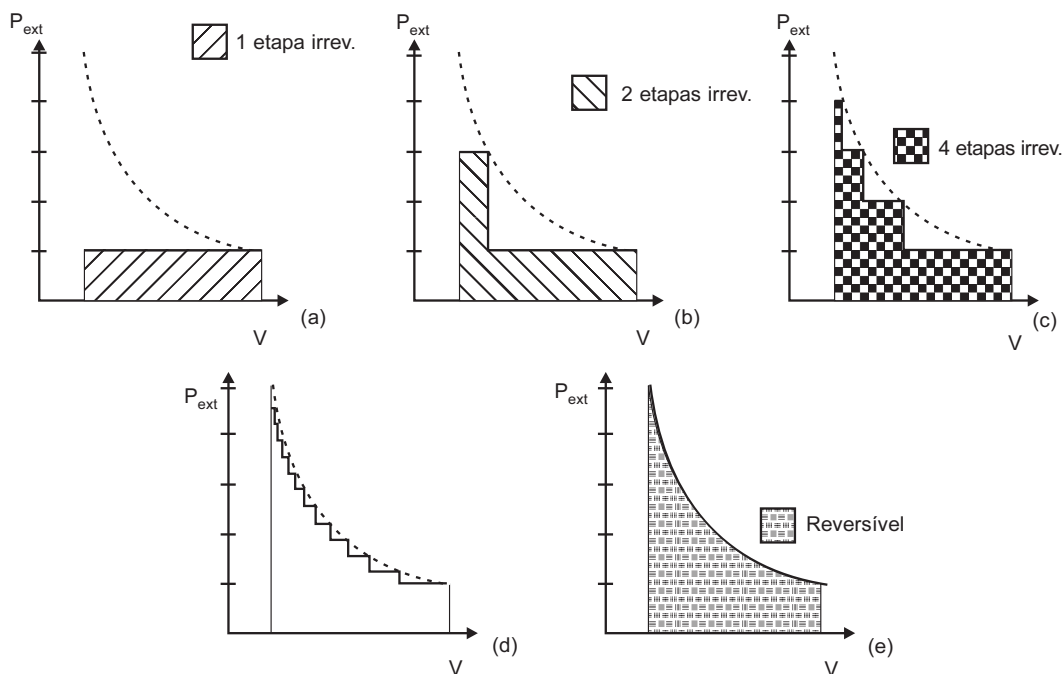



Figura 2.5 Vários caminhos para a realização de uma expansão de um gás ideal.

Um processo deste tipo pode ser interpretado como uma expansão na qual a pressão externa inicia igual à pressão inicial do sistema e é sucessivamente decrementada de uma quantidade infinitamente pequena – infinitesimal. Neste caso, a pressão externa é praticamente igual à pressão do sistema no decurso do processo, o que significa a existência de um equilíbrio mecânico. Em tais condições, a expansão isotérmica é dita reversível, podendo-se mostrar que, caso a transformação seja uma mudança de volume isotérmica reversível envolvendo apenas gases ideais, o trabalho efetuado pelo sistema será:

$$w = -nRT \ln (V_2/V_1) \qquad (2.7)$$

sendo V_1 e V_2 os volumes inicial e final, respectivamente. Este valor corresponde à área sob a hipérbole mostrada na Figura 2.5. O trabalho de expansão efetuado pelo sistema em uma transformação isotérmica depende, de uma maneira geral, do tipo de sistema em consideração.

EXEMPLO 2.1

Trabalho de expansão isotérmica em gases ideais

Calcular o trabalho realizado pelo sistema em uma expansão isotérmica, a 27 °C (300 K), partindo de um estado inicial de pressão 1 atm e chegando a um estado final de pressão 0,2 atm, supondo que a expansão se dê:

a) em uma etapa irreversível, contra P_{ext} = 0,2 atm
b) em duas etapas irreversíveis, contra P_{ext} = 0,6 atm e 0,2 atm
c) em quatro etapas irreversíveis, contra P_{ext} = 0,8 atm, 0,6 atm, 0,4 atm e 0,2 atm
d) reversivelmente

Todas estas transformações estão em conformidade com a Figura 2.5.
Solução:
a) Em uma única etapa contra P_{ext} = 0,2 atm.
P_1 = 1 atm P_2 = 0,2 atm
V_1 = 24,6 L V_2 = 123 L
$w = -P\,\Delta V = -0{,}2 \times (123 - 24{,}6) = -19{,}68$ atm · L = – 1994 J.

b) Em duas etapas contra P_{ext} = 0,6 atm e P_{ext} = 0,2 atm.
P_1 = 1 atm P_2 = 0,6 atm P_3 = 0,2 atm
V_1 = 24,6 L V_2 = 41 L V_3 = 123 L.
$w = -P\,\Delta V = -0{,}6 \times (41\text{-}24{,}6) - 0{,}2 \times (123\text{-}41) = -26{,}24$ atm · L = – 2659 J.

c) Em quatro etapas contra P_{ext} = 0,8 atm, P_{ext} = 0,6 atm, P_{ext} = 0,4 atm e P_{ext} = 0,2 atm.
P_1 = 1 atm P_2 = 0,8 atm P_3 = 0,6 atm P_4 = 0,4 atm P_5 = 0,2 atm
V_1 = 24,6 L V_2 = 30,75 L V_3 = 41 L V_4 = 61,5 L V_5 = 123 L
$w = -P\,\Delta V = -0{,}8 \times (30{,}75\text{-}24{,}6) - 0{,}6 \times (41{,}0\text{-}30{,}75) - 0{,}4 \times (61{,}5\text{-}41{,}0) - 0{,}2 \times (123\text{-}61{,}5) = -31{,}37$ atm.L = – 3199 J

d) Reversivelmente
$w = -nRT \ln (V_2/V_1) = -1 \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln (123/24{,}6) = -4014$ J.

O exemplo mostra claramente que, quando a transformação for reversível, o valor absoluto (módulo) do trabalho exercido atinge seu valor máximo. Qualquer transformação irreversível correspondente, ou seqüência de transformações irreversíveis, que partam do mesmo estado inicial e cheguem ao mesmo estado final, resultarão na produção de uma quantidade inferior de trabalho.

Um outro caso particular interessante é uma transformação adiabática, na qual não há troca de calor entre o sistema e o meio externo (q = 0), seja porque o sistema está isolado do meio externo seja porque a transformação se processa de modo muito rápido, impossibilitando a troca de calor. Em uma transformação adiabática, o trabalho efetuado pelo sistema será igual à variação de energia interna:

$$\Delta U = q + w \quad \Rightarrow \quad \Delta U = w \ \ (\text{se} \ \ q = 0) \qquad (2.8).$$

Assim sendo, como a energia interna é uma função de estado, o trabalho adiabático também o será e, como tal, dependerá apenas do estado final e inicial do sistema.

Para sólidos e líquidos, o trabalho de expansão também pode ser computado, desde que a variação de volume seja pequena, por meio das seguintes fórmulas.

condições isobáricas $$w = -P_{ext}\Delta V = -\alpha_P V P_{ext}(T_2 - T_1) \qquad (2.9)$$

condições isotérmicas $$w = \frac{\kappa_T V}{2}\left[P_2^2 - P_1^2\right] \qquad (2.10a)$$

$$w = \frac{\kappa_T m}{2\rho}\left[P_2^2 - P_1^2\right] \qquad (2.10b)$$

EXEMPLO 2.2

Trabalho de expansão isotérmica em líquidos e sólidos

Calcule o trabalho de expansão de uma amostra contendo 100 ml de água a 25 °C e 1 atm:
a) Quando houver um aquecimento isobárico desde 25 °C a 30 °C.
b) Quando houver uma compressão isotérmica de modo que a pressão final atinja 10 atm.
Dados: ρ = 1,00 g cm^{-3}, α_P = 2,57 × 10^{-4} K^{-1}, κ_T = 45,3 × 10^{-6} atm^{-1}.

Solução:
a)

$$w = -\alpha_P V P_{ext}(T_2 - T_1) = -2{,}57\times10^{-4}\,\text{K}^{-1}\times0{,}100\,\text{L}\times1\,\text{atm}\times5\,\text{K} = -1{,}285\times10^{-4}\,\text{atm.L} = -0{,}013\,\text{J}$$

b)

$$w = \frac{\kappa_T m}{2\rho}\left[P_2^2 - P_1^2\right] = \frac{45{,}3\times10^{-6}\,\text{atm}^{-1}\times100\,\text{g}}{2\times1{,}00\,g.m\text{L}^{-1}\left(\times1{,}0\times10^{3}\,\dfrac{\text{mL}}{\text{L}}\right)}\times\left[(10\,\text{atm})^2 - (1\,\text{atm})^2\right] = 2{,}242\times10^{-4}\,\text{atm.L} = 0{,}0227\,\text{J}$$

Via de regra, o valor do trabalho de expansão em sólidos e líquidos é tão pequeno quando comparado com os gases, que pode, em termos práticos, ser desprezado.

EM DETALHE

A formulação mais precisa da termodinâmica necessita do uso de cálculo diferencial e integral, pois somente assim a termodinâmica pode-se mostrar como ela realmente é: em vez de um conjunto interminável de fórmulas desconexas, ela é, na verdade, a aplicação,

dependente do contexto, de poucos e claros princípios. Assim, a formulação do trabalho de expansão na forma:

$$đw = -P_{ext}\mathrm{d}V$$

permite a dedução de todas as fórmulas envolvendo trabalho. Esta expressão corresponde ao trabalho total na condição de trabalho útil igual a zero ($dw' = 0$). O trabalho em um processo pode ser obtido como a soma dos infinitos trabalhos infinitesimais ao longo do processo, ou seja, uma integral:

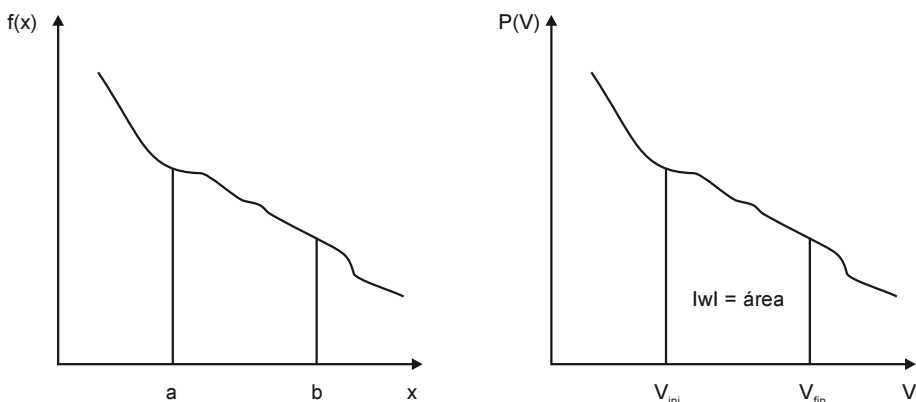
$$w = -\int đw = -\int P_{ext}\mathrm{d}V$$

Esta equação é de fato aplicável a qualquer problema. Antes de particularizarmos para os diferentes problemas, é útil interpretar a fórmula recém-apresentada.

A integral definida de uma função:

$$I = \int_a^b f(x)\mathrm{d}x$$

pode ser geometricamente interpretada como a área sob a curva f(x), delimitada pelos pontos inicial (a) e final (b), conforme mostra a figura a seguir. De modo análogo, podemos interpretar o trabalho envolvido em um processo como integral, visualizando-o como a área sob a curva que representa o processo (reversível, portanto $P = P_{ext}$) em um diagrama *P versus V*.

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P(V)\mathrm{d}V = -ÁREA$$

Agora podemos particularizar a fórmula para diversos problemas: volume constante, pressão constante, temperatura constante, etc. Se o volume for constante dV = 0 e a integral é nula:

$$w_V = -\int đw_V = -\int P_{ext} \times 0 = 0$$

o trabalho de expansão é, portanto, igual a zero.

Se a pressão externa for constante, pode ser colocada fora da integral, resultando na expressão já conhecida (Equação 2.5):

$$w_P = -\int P_{ext}\mathrm{d}V = -P_{ext}\int \mathrm{d}V = -P_{ext}\Delta V = -P_{ext}\left(V_{fin} - V_{ini}\right) = P_{ext}\left(V_{ini} - V_{fin}\right)$$

Se o trabalho de expansão ocorrer em um processo isotérmico reversível envolvendo um gás ideal, teremos a Equação 2.7:

$$w_T = -\int P_{ext}\mathrm{d}V = -\int P\mathrm{d}V = -\int \tfrac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_{fin}}{V_{ini}}$$

Esta dedução deve ser interpretada da seguinte forma: o fato de o processo ser reversível permite a substituição de P_{ext} por P (primeira parte). Após, considerando-se que o gás é ideal, pode-se substituir P pela equação de estado (segunda parte) e, finalmente, como o processo é isotérmico, pode-se retirar T para a frente da integral, resolvendo-a e obtendo a expressão em termos do logaritmo natural (terceira parte).

Para entendermos os últimos passos da dedução, devemos lembrar a integral

$$\int_a^b \frac{\mathrm{d}x}{x} = \ln\frac{|a|}{|b|}$$

a qual, aplicada em nosso caso, resulta em

$$nRT\int_{V_{in}}^{V_{fin}} \frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_{fin}}{V_{ini}}$$

Para processos reversíveis genéricos, não restritos apenas a gases ideais, é necessário formular a equação que define o trabalho de expansão combinando-a com a expressão da diferencial total do volume, expressa em função dos coeficientes térmicos (Capítulo 1):

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \alpha_P V\mathrm{d}T - \kappa_T V\mathrm{d}P$$

Inserindo esta expressão na definição do trabalho de expansão:

$$đw = -P\mathrm{d}V = -\alpha_P PV\mathrm{d}T + \kappa_T PV\mathrm{d}P$$

A integração do primeiro termo sob condições isobáricas e do segundo termo sob condições isotérmicas, supondo, como no caso dos líquidos e sólidos, que os coeficientes térmicos mantenham-se constantes, leva às relações 2.9 e 2.10:

$$w_P = -\alpha_P PV\Delta T, \qquad w_T = \frac{\kappa_T V}{2}\left[P_2^2 - P_1^2\right]$$

Para gases, devemos considerar que os coeficientes térmicos variam com a pressão e temperatura e que o trabalho pode ser calculado substituindo a pressão (ou o volume) na expressão diferencial pelo seu valor na equação de estado. É fácil mostrar que, para o caso de um gás ideal, as expressões encontradas serão:

$$w_P = -nR\Delta T = -P\Delta V, \qquad w_T = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Calor

Calor é uma forma de energia que se manifesta, microscopicamente, como a energia do movimento das moléculas e, macroscopicamente, como a energia trocada pelo sistema com o meio externo devido à ação exclusiva de uma diferença de temperatura. O calor é a quantidade de energia que flui através da fronteira do sistema durante uma transformação, devido a um gradiente de temperatura,

isto é, uma quantidade de energia que "escoa" de um ponto a uma temperatura mais elevada para outro ponto a uma temperatura mais baixa. Convencionou-se o sinal positivo para o calor absorvido pelo sistema e o sinal negativo para o calor liberado pelo sistema.

O calor em um processo pode-se manifestar sob duas formas essenciais: *calor sensível* e *calor latente*. Quando o calor que flui do sistema ou para o sistema ocasiona variação de temperatura, dizemos que se trata de um *calor sensível*, tal como o calor envolvido no aquecimento da água de, digamos, 0 °C a 100 °C. Microscopicamente, o calor sensível pode ser interpretado como uma variação na energia cinética das moléculas. Quando o calor absorvido ou liberado pelo sistema não se manifesta sob forma de aumento ou diminuição de temperatura deste, tal como o calor envolvido na mudança de fases de uma substância pura (a água permanece na temperatura de 100 °C enquanto durar a ebulição), este é dito *calor latente*. Microscopicamente, o calor latente pode ser interpretado como uma variação na energia potencial das moléculas. Esta energia potencial depende das forças intermoleculares. Líquidos nos quais as forças de atração intermolecular são elevadas (como acetona, álcool etílico ou água) terão, portanto, um elevado calor de vaporização, enquanto aqueles com forças de atração intermolecular baixas (como metano ou etano líquidos) terão baixo calor de vaporização.

Como calor e trabalho são, ambos, manifestações diferentes de energia, eles podem ser escritos nas mesmas unidades, como calorias[10] ou Joules.

Energia interna

Conforme já mencionado anteriormente, a diferença entre o calor e o trabalho envolvidos em uma transformação depende apenas do estados inicial e final do sistema, ou seja, é uma função de estado e corresponde à variação de uma propriedade chamada *energia interna U*. Esta propriedade mede o "conteúdo energético do sistema". Se considerarmos apenas o trabalho de expansão, a expressão do primeiro princípio será:

$$\Delta U = q - P_{ext} \Delta V \qquad (2.11)$$

Se o volume for constante, o trabalho de expansão será nulo e, portanto, podemos identificar ΔU com o calor trocado a volume constante:

$$\Delta U = q_v \qquad (2.12)$$

no qual o índice (v) que foi adicionado indica que o volume é mantido constante. O calor trocado a volume constante cumpre um papel importante na calorimetria, como será visto no Capítulo 4. De um ponto de vista prático, porém, é mais útil a definição de quantidades que meçam as transformações em condições de pressão constante.

[10] O fator de conversão é 1 cal = 4,184 J. Não confundir a caloria usada na termoquímica com a "caloria" nutricional, que corresponde a 1000 calorias, ou seja a 1 kcal. Esta nomenclatura da nutrição tende, contudo, a dar lugar a uma nomenclatura mais exata e, atualmente, a indicação do "conteúdo energético" dos alimentos é usualmente expressa em kcal.

Entalpia

A maior parte das transformações químicas usuais ocorre sob condições de pressão constante e não de volume constante. Para caracterizar o calor trocado à pressão constante, é necessária a definição de uma outra propriedade chamada de *entalpia* H.

$$H = U + PV \qquad (2.13).$$

Desta definição segue que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \qquad (2.14),$$

de onde se pode mostrar[11] que a variação de entalpia, em processos nos quais apenas há trabalho de expansão, equivale ao calor trocado à pressão constante:

$$\Delta H = q_p \qquad (2.15).$$

As mudanças de fase ocorrem usualmente em condições de temperatura e pressão constantes, de modo que podemos identificar o calor envolvido em uma mudança de fase com a entalpia. De forma análoga, também o calor envolvido em uma reação química a pressão constante é igual à variação de entalpia na reação.

A entalpia também é uma função de estado, isto é, a variação de entalpia em um processo depende apenas dos estados final e inicial, e não do tipo de processo. ΔH e ΔU medem variações de propriedades do sistema, ao contrário de q e w, cujo valor depende do tipo de processo.

A diferença entre ΔH e ΔU somente é mensurável quando, no processo, houver uma significativa variação de volume do sistema. Em reações envolvendo apenas fases condensadas (líquidos e sólidos), por exemplo, reações em solução, a variação de volume que acompanha o processo é muito pequena, podendo a diferença entre ΔH e ΔU ser desprezada, de forma que o calor medido a volume constante é praticamente igual ao calor medido à pressão constante.

$$\Delta H \approx \Delta U \text{ (sól, líq)} \qquad (2.16).$$

Se considerarmos uma transformação isotérmica, seja uma mudança de fase seja uma reação química, envolvendo reatantes ou produtos gasosos, a variação do volume (que propicia um trabalho de expansão) será devida à variação do número de móis gasosos no sistema. Se, além do mais, considerarmos como aproximação que os gases comportam-se como gases ideais, teremos que a diferença entre ΔU e ΔH pode ser expressa como:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \Rightarrow \Delta H \approx \Delta U + RT\,\Delta n_g \qquad (2.17),$$

onde o índice salienta que se trata da variação do número de móis dos componentes gasosos. Se considerarmos uma transformação envolvendo apenas gases ideais, sem

[11] A pressão constante, $\Delta(PV) = P\Delta V$, logo $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. Substituindo a expressão de ΔU do primeiro princípio para transformações isobáricas, $\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V = q$. Outro modo de visualizarmos isto é escrevendo $q = \Delta U + P\Delta V$ (primeiro princípio), de onde se identifica logo que $q = \Delta H$.

reações químicas ou mudanças de fase, teremos simplesmente que a diferença entre a variação de entalpia e a variação da energia interna depende da variação de temperatura:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + nR\Delta T \qquad (2.18).$$

EM DETALHE

Entalpia

A expressão matemática da entalpia permite-nos deduzir mais rigorosamente a relação entre a entalpia e o calor e contextualizar a aplicação das fórmulas expostas.

A partir da expressão genérica do primeiro princípio (incluindo a possibilidade do trabalho útil):

$$\mathrm{d}U = đq - P\mathrm{d}V + đw'$$

Combinada com a definição de entalpia (H = U + PV), teremos

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = đq - P\mathrm{d}V + đw' + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$

$$\mathrm{d}H = đq + V\mathrm{d}P + đw'$$

Se a pressão for constante e não houver trabalho útil, a variação da entalpia é idêntica ao calor trocado ($\mathrm{d}H = đq$). Caso haja trabalho útil, porém, como no caso de sistemas eletroquímicos, a entalpia não mede o calor à pressão constante.

Capacidades caloríficas

Quando o sistema troca calor com o meio externo, não havendo reações químicas ou mudanças de fase, a variação de temperatura ΔT em um sistema pode ser relacionada ao calor sensível pela *capacidade calorífica* C do sistema:

$$C = q \,/\, \Delta T \qquad (2.19).$$

Uma capacidade calorífica elevada significa que uma determinada quantidade de calor fluindo para o sistema provocará uma pequena elevação da temperatura, enquanto que, se a capacidade calorífica for baixa, a mesma quantidade da calor provocaria uma grande elevação de temperatura. Do mesmo modo, em sistemas com grande capacidade calorífica é possível a perda ou a absorção de grandes quantidades de energia para o (ou do) meio externo sob forma de calor, sem que haja grandes variações de temperatura. *Grosso modo,* podemos pensar a capacidade calorífica como uma capacidade que o sistema tem de "amortecer" uma variação de temperatura quando ele troca uma determinada quantidade de calor com o meio externo.

A capacidade calorífica é uma propriedade extensiva, isto é, depende da quantidade de substância, do tamanho do sistema. Por isso, para evitar ambigüidades, usualmente indicamos a capacidade calorífica de uma massa fixa de substância – capacidade calorífica por grama (c), também chamada de *calor específico* ou, então, a

capacidade calorífica por um mol de substância $\bar{c}$, a chamada *capacidade calorífica molar*.

$$c = \frac{C}{m} \qquad \bar{c} = \frac{C}{n} \qquad (2.20)$$

Como o calor envolvido em um processo depende da natureza deste, é necessário identificar o tipo de processo ao se indicar a capacidade calorífica. Podemos, assim, ter, por exemplo, uma capacidade calorífica a volume constante ou a pressão constante.

Para a água, a capacidade calorífica a pressão constante é de 1 cal $g^{-1}K^{-1}$, ou seja, por 75,3 J $K^{-1}mol^{-1}$. Comparando esta capacidade com a calorífica do ferro, 0,107 cal $K^{-1}g^{-1}$, ou seja, 25,1 J $K^{-1}mol^{-1}$, podemos entender por que, caso transferirmos uma quantidade igual de calor a 100 g de água e a 100 g de ferro, a água aquece menos que o ferro. Pode ficar como um rápido exercício para o leitor mostrar que a transferência de 1 kJ de calor a 100 g de água irá provocar uma elevação de temperatura de 2,39 °C, ao passo que a mesma quantidade de calor transferido a 100 g de ferro provocaria uma elevação de temperatura de 22,33 °C.

Para processos que não envolvam reações químicas ou mudanças de fase, mas somente transformações do tipo expansão, compressão ou aquecimento, *em gases ideais*,[12] é possível mostrar que tanto ΔU quanto ΔH dependem apenas da diferença de temperatura, ΔT e das capacidades caloríficas:

$$\Delta U = n\,\bar{c}_v\,\Delta T \qquad (2.21)$$

e

$$\Delta H = n\,\bar{c}_p\,\Delta T \qquad (2.22),$$

onde $\bar{c}_v$ e $\bar{c}_p$ são as capacidades caloríficas molares a volume constante e pressão constante, respectivamente. Isto significa que, em tais processos, quando a temperatura não varia ou quando $T_{final} = T_{inicial}$, tanto ΔU quanto ΔH são zero.

O valor das capacidades caloríficas para gases ideais depende do gás ser monoatômico ou diatômico:

Gases monoatômicos $\bar{c}_v = 3/2\,R$, $\bar{c}_p = 5/2\,R$

Gases diatômicos $\bar{c}_v = 5/2\,R$, $\bar{c}_p = 7/2\,R$

Gases triatômicos $\bar{c}_v = 7/2\,R$, $\bar{c}_p = 9/2\,R$

Os gases reais possuem valores das capacidades caloríficas próximas aos dos gases ideais, como se pode conferir na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 Capacidades caloríficas a volume e a pressão constantes

Gás	$\bar{c}_v$ (J $K^{-1}mol^{-1}$)	$\bar{c}_p$ (J $K^{-1}mol^{-1}$)
Gás ideal monoatômico	12,47	20,79
He	12,47	20,79
Gás ideal diatômico	20,79	29,10
H_2	20,54	28,87
O_2	21,13	29,50
N_2	20,71	29,04

[12] Como em gases ideais não há forças de interação, portanto, não há energia potencial, tanto a energia interna quanto a entalpia são funções somente da temperatura.

Transformações reversíveis envolvendo gases ideais

Considerando as expressões já mostradas para calor, trabalho, variação de energia interna e variação de entalpia, podemos calcular os valores dessas quantidades para quaisquer transformações reversíveis isotérmicas, isométricas (isocóricas) e isobáricas envolvendo gases ideais (e para algumas transformações envolvendo sólidos e líquidos).

Em quaisquer transformações envolvendo gases ideais, ΔU pode sempre ser calculado pela Equação 2.21 e ΔH pela Equação 2.22, uma vez que a energia interna e a entalpia dependem, nessas condições, apenas da temperatura. Portanto, o que depende do tipo de processo é a forma do cálculo de calor e trabalho.

As transformações reversíveis isotérmicas (ΔT = 0, T constante) envolvendo gases ideais têm, portanto, $\Delta U = 0$ e $\Delta H = 0$. O calor é o negativo do trabalho, o qual é calculado pela Equação 2.7. As transformações isométricas reversíveis envolvendo gases ideais têm trabalho de expansão nulo, e o calor é simplesmente igual à energia interna (Equação 2.12). Finalmente, em transformações isobáricas, o trabalho é calculado de acordo com a Equação 2.5 e o calor trocado é igual à variação de entalpia (Equação 2.15).

Além das restrições já discutidas na temperatura, volume e pressão, podemos também impedir a troca de calor entre o sistema e o meio externo, realizando uma transformação adiabática. Constata-se que gases, quando comprimidos adiabaticamente, experimentam aumento de temperatura e, quando submetidos a uma expansão, apresentam queda de temperatura. É o caso de aerossóis, sistemas de refrigeração e produtos farmacêuticos e cosméticos pressurizados, que provocam uma sensação de frio no dedo quando acionada a válvula de escape, embora as condições não sejam completamente adiabáticas. Em transformações adiabáticas, a única variável a ser calculada realmente é a temperatura final, a partir da temperatura inicial, pois q = 0 e w, ΔU e ΔH podem ser calculadas a partir das temperaturas inicial e final.

Diferentes relações possibilitam este cálculo. Em tais relações, um parâmetro importante é o quociente entre as capacidades caloríficas $\gamma = \bar{c}_P/\bar{c}_V$, o qual assume valores diferentes, dependendo se o gás for monoatômico, diatômico, triatômico, etc.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} (a) \qquad P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} (b) \qquad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} (c) \qquad (2.23)$$

A Tabela 2.2 mostra um resumo dos valores de w, q, ΔU e ΔH para diferentes transformações reversíveis envolvendo gases ideais.

TABELA 2.2 Valores de trabalho, calor, energia interna e entalpia para transformações reversíveis envolvendo gases ideais

Transformação	w	q	ΔU	ΔH
Isotérmica	$nRT\ln(V_f/V_i)$	$nRT\ln(V_f/V_i)$	Zero	Zero
Isobárica	$P\Delta V = nR\Delta T$	$n\,\bar{c}_p\Delta T$	$n\,\bar{c}_p\Delta T$	$n\,\bar{c}_V\Delta T$
Isométrica	Zero	$n\,\bar{c}_V\Delta T$	$n\,\bar{c}_p\Delta T$	$n\,\bar{c}_V\Delta T$
Adiabática	$-\,n\,\bar{c}_V\Delta T$	Zero	$n\,\bar{c}_p\Delta T$	$n\,\bar{c}_V\Delta T$

EXEMPLO 2.3

Cálculos de calor, trabalho, entalpia e energia interna envolvendo gases ideais.

Considere o problema apresentado no Exemplo 1.4 do Capítulo 1. Suponha que o gás seja monoatômico. Uma amostra de 1 mol de um gás ideal, inicialmente a 25 °C e 1 atm de pressão é aquecida isobaricamente até que seu volume duplique. Após essa expansão, a amostra é resfriada isometricamente até a sua temperatura inicial. Depois desta etapa, a amostra sofre compressão isotérmica, retornando ao estado inicial. Calcule o calor e o trabalho envolvido, bem como as variações de energia interna e de entalpia para cada etapa e para o processo global.

Resolução:

Etapa I) Isobárica, com ΔT = 298 K. Portanto

$q = \Delta H = n\,\bar{c}_p \Delta T$ = 1mol × (5/2) × 1,987 cal $K^{-1}mol^{-1}$ × 298 K = 1480 cal. = 6194 J

$\Delta U = n\,\bar{c}_v \Delta T$ = 1mol × (3/2) × 1,987 cal $K^{-1}mol^{-1}$ × 298 K = 888 cal. = 3716 J

$w = nR\Delta T$ = 1mol × 1,987 cal $K^{-1}mol^{-1}$ × 298 K = 592 cal. = –2478 J

Etapa II) Isométrica, com ΔT = – 298 K. Portanto,

w = 0 (pois o volume não varia)

$\Delta H = n\,\bar{c}_p \Delta T$ = 1mol × (5/2) × 1,987 cal $K^{-1}mol^{-1}$ × (– 298 K) = –1480 cal. = –6194 J

$q = \Delta U = n\,\bar{c}_v \Delta T$ = 1mol × (3/2) × 1,987 cal $K^{-1}mol^{-1}$ × (– 298 K) = – 888 cal. = –3716 J

Etapa III) Isotérmica, portanto $\Delta U = \Delta H = 0$.

$q = w = nRT\ln(V_2/V_1)$ = 1mol × 1,987 cal $K^{-1}mol^{-1}$ × 298 K × ln (48,87/24,44) = – 410 cal. = 1717 J

Processo global: ΔU = ΔH = 0, q = w = 182 cal. = –761 J

EXEMPLO 2.4

Expansão adiabática reversível de um gás ideal diatômico.

Um mol de um gás ideal diatômico, inicialmente a 25 °C e 1 atm de pressão sofre uma expansão adiabática reversível até que sua pressão se torne 0,2 atm. Calcule o calor e o trabalho envolvido, bem como as variações de energia interna e de entalpia.

Solução: Gás ideal diatômico implica $\gamma = \bar{c}_P/\bar{c}_V = 1{,}4$. Condições iniciais: P_1 = 1 atm, T_1 = 298 K, V_1 = 24,44L.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Rightarrow \frac{298\,\text{K}}{T_2} = \left(\frac{10}{0{,}2}\right)^{0{,}286} \Rightarrow T_2 = 188\,\text{K}$$

Logo:

q = 0 (porque é adiabático)

$w = \Delta U = n\,\bar{c}_V \Delta T$ = 1 mol × 5/2 × 8,314J K^{-1} mol^{-1} × (– 110K) = – 2286,4 J

$\Delta H = n\,\bar{c}_p \Delta T$ = 1 mol × 7/2 × 8,314J K^{-1} mol^{-1} × (– 110K) = – 3200,9 J

EM DETALHE

É possível deduzir todas as fórmulas envolvendo o calor sensível com o uso do cálculo diferencial e integral. Parte-se da definição geral, onde salienta-se que, via de regra, a capacidade calorífica depende da temperatura como uma função *C(T)*:

$$q = \int đq = \int C(T)\mathrm{d}T$$

Se a temperatura for constante, obviamente a expressão ora apresentada resulta em que o calor sensível será zero. Se a capacidade calorífica for uma constante, isto é, *C(T) = C,* como no caso dos gases ideais, teremos:

$$q = \int đq = \int C\mathrm{d}T = C\int \mathrm{d}T = C\Delta T$$

Esta dedução é válida para processos a volume constante ou a pressão constante e podemos calcular tanto para um determinado número de móis quanto para uma determinada massa:

$$q_v = C_v\Delta T = n\overline{c_v}\Delta T = mc_v\Delta T \qquad q_p = C_p\Delta T = n\overline{c_p}\Delta T = mc_p\Delta T$$

Se a capacidade calorífica não for constante, deve-se efetuar a integral, obtendo-se assim, uma quantidade dependente da temperatura. Pode-se, de modo semelhante ao caso do trabalho, interpretar o calor sensível envolvido em um processo reversível entre duas temperaturas como a área sob a curva em um gráfico *C(T) versus T.*

Se, por exemplo, a capacidade calorífica a pressão constante for uma função linear da temperatura:

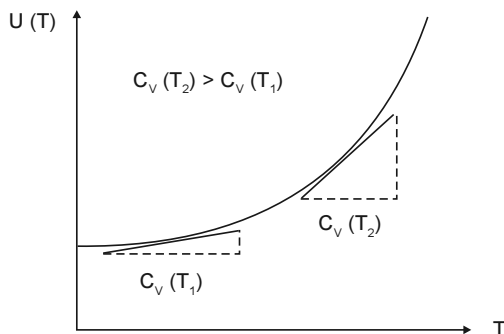
$$C_P(T) = a + bT \quad \Rightarrow \quad q_P = \int_{T_{in}}^{T_{fin}} (a + bT)\mathrm{d}T = a(T_{fin} - T_{in}) + \frac{b}{2}\left(T_{fin}^2 - T_{in}^2\right)$$

Do ponto de vista matemático, é exatamente equivalente expressar o calor como uma soma infinita de capacidades caloríficas multiplicadas por acréscimos de temperaturas (calor como integral da capacidade calorífica em função da temperatura) ou então expressar a capacidade calorífica em um dado ponto como quociente de trocas infinitesimais de calor divididas pela temperatura:

$$q = \int C(T)\mathrm{d}T \quad \Leftrightarrow \quad C(T) = \frac{đq}{\mathrm{d}T}$$

Como q não é uma função de estado, a relação da direita não pode ser entendida exatamente como uma derivada. Usando, porém, as restrições de pressão ou de volume constante, podemos usar a entalpia ou a energia interna, ambas funções de estado, obtendo, então, expressões autênticas de derivadas:

$$C_P(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Estas expressões permitem uma interpretação palpável das capacidades caloríficas. Como a derivada mede a taxa de variação instantânea de uma propriedade, expressa geometricamente como a tangente à curva, podemos ver na figura a seguir que um gráfico da dependência de U em função da temperatura permite-nos calcular C_V. Na figura, U varia de modo mais acentuado a altas temperaturas, de maneira que a capacidade calorífica a altas temperaturas é mais elevada que a baixas temperaturas:

As expressões diferenciais combinadas de trabalho ($đw = P_{ext}\,dV$) e calor ($đq = C(T)\,dT$) podem ser aplicadas ao primeiro princípio e à definição de entalpia. As expressões diferenciais mais gerais da energia interna e entalpia em função de T, P e V são:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

As expressões anteriores simplificam-se imensamente nos gases ideais, uma vez que tanto a entalpia quanto a energia interna são funções somente da temperatura, pois a energia é inteiramente cinética, uma vez que a energia potencial é nula. Logo,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

e, onde mais, para gases ideais (G.I.) as capacidades caloríficas são constantes:

$$dU_{G.I.} = C_V dT \quad \Rightarrow \quad \Delta U_{G.I.} = C_V \Delta T$$

$$dH_{G.I.} = C_P dT \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{G.I.} = C_P \Delta T$$

Para gases reais, líquidos e sólidos, as expressões citadas não são válidas, porque U e H dependem do volume e pressão, e não somente da temperatura, e as capacidades caloríficas não são constantes, mas funções da temperatura.

A partir das expressões diferenciais de U, H, q e w

$$dw = -P_{ext}dV, \quad dU = n\overline{c_V}dT, \quad dH = n\overline{c_P}dT, \quad dq = dU, \text{ou} \quad dq = dH, \text{ou} \quad dq = 0$$

podemos calcular as variações de entalpia e energia interna, além do calor e trabalho envolvidos em qualquer transformação. O caso particular dos gases ideais foi analisado anteriormente. Em qualquer caso, o primeiro passo é a identificação completa dos estados inicial e final. Normalmente, este cálculo não é difícil (conforme foi ilustrado nos Exemplos 1.1 e 2.1).

Um pouco mais capciosa, porém, é a dedução da temperatura atingida após uma expansão adiabática reversível. Se o processo for adiabático, sabe-se que o calor será igual a zero, de modo que a primeira lei pode ser assim expressa:

$$dU = đq + đw \quad \Leftrightarrow \quad dU = 0 - P_{ext}dV$$

ou seja, se $P = P_{ext}$ e se o gás for ideal ($P = nRT/V$ e $dU = nc_v dT$):

$$n\overline{c_v}dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

De modo que

$$\overline{c_v}\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}$$

Como para um gás ideal $R = \overline{c}_p - \overline{c}_v$, e definindo-se, além disto:

$$\gamma = \frac{\overline{c_p}}{\overline{c_v}}$$

Obtém-se facilmente após integração:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Desta relação podemos deduzir que

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1}$$

Uma relação análoga, também usada e derivada de modo semelhante, é:

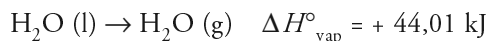
$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$

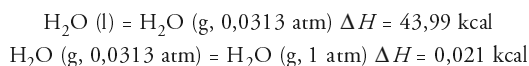
ENTALPIA DE PROCESSOS FÍSICOS

Processos físicos são aqueles em que não há mudança na natureza química das espécies no sistema, abrangendo, portanto, mudanças como transições de fase.

Entalpia de vaporização e de condensação (liquefação)

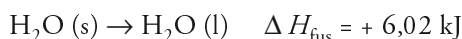
As transformações do estado líquido para o vapor (vaporização) ou vapor-líquido (condensação ou liquefação) são acompanhadas de trocas de calor endotérmicas (no caso da vaporização) ou exotérmicas (no caso da condensação). O calor fornecido para a passagem de líquido a vapor é aquela energia necessária para superar as forças de atração no líquido e afastar as moléculas umas das outras. O calor fornecido para vaporizar 1 mol de uma substância a pressão constante é dito o seu *calor molar de vaporização* ou *entalpia molar de vaporização*: ΔH_{vap}. De uma maneira geral, a entalpia molar de vaporização depende da temperatura e da pressão. Por exemplo, para a vaporização de 1 mol de água nas condições-padrão[13], é necessário o fornecimento de 44,01 kJ de calor ao sistema:

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g) \quad \Delta H^\circ_{vap} = +\ 44{,}01\ kJ$$

[13] De fato, a vaporização da água, em condições-padrão, a 25 °C não é um processo espontâneo, mas a entalpia-padrão de vaporização da água, nesta temperatura, pode ser obtida somando-se a entalpia do processo de vaporização da água a 25 °C em equilíbrio com o próprio vapor (pressão de vapor 23,76 mmHg = 0,0313 atm) com a entalpia envolvida na compressão isotérmica da água de 0,0313 atm a 1 atm, resultando 44,01 kcal.

$$H_2O\ (l) = H_2O\ (g,\ 0{,}0313\ atm)\ \Delta H = 43{,}99\ kcal$$
$$H_2O\ (g,\ 0{,}0313\ atm) = H_2O\ (g,\ 1\ atm)\ \Delta H = 0{,}021\ kcal$$

A vaporização da água na condição de 100 °C e 1 atm envolve uma entalpia da vaporização de 40,07 kJmol^{-1}.

Entalpia de fusão ou solidificação (congelamento)

As transformações de estado sólido em líquido (fusão) ou de líquido para o sólido (solidificação ou também congelamento) são processos acompanhados de um efeito térmico endotérmico (no caso da fusão) ou exotérmico (no caso da solidificação). Este calor absorvido ou liberado tem como origem as diferenças nas forças de interação: as forças atrativas intermoleculares são mais acentuadas no estado sólido. A 0 °C e 1 atm, 1 mol de água funde com absorção de 6,02 kJ de calor:

$$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H_{fus} = +\ 6{,}02\ kJ$$

Sublimação

A sublimação é o processo de passagem do estado sólido para o vapor (gasoso), processo esse que pode ocorrer em qualquer substância sob condições específicas. Somente algumas substâncias como o naftaleno ou o CO_2 sólido (gelo seco), dentre outras, manifestam este fenômeno em condições ambiente. Como a entalpia é uma função de estado, uma mudança sólido-vapor pode ser expressa como a soma de uma fusão (sólido-líquido) e uma vaporização (líquido-vapor), resultando, portanto:

$$\Delta H_{subl} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \qquad (2.24)$$

EXEMPLO 2.5

Cálculos envolvendo calor latente

Um cubo de gelo de 25 g é adicionado a 200 mL de água a 20 ºC no interior de uma garrafa térmica. O gelo fundir-se-á inteiramente? Qual será a temperatura final do sistema? Dados: $\Delta \overline{H}_{fus}$ = 6020 J mol^{-1}

Solução:

O número de móis envolvido é n = 25/18 = 1,389 mol. O calor total que deve ser usado para fundir esta quantidade de gelo deve ser portanto:

$$q = \Delta H = n\overline{\Delta H} = 1{,}389 mol \times 6020 Jmol^{-1} = 8360 J.$$

Este calor deve ser proveniente da água que esfria. Precisamos calcular, então, a temperatura final destes 200 ml de água, após ceder calor ao gelo:

$$-q = mc_P\Delta T \quad \Leftrightarrow \quad -8360J = 200g \times 4{,}184 JK^{-1}g^{-1} \times \Delta T$$

$$\Delta T = -10K \quad \Leftrightarrow \quad T_{fin} = 10\,^{\circ}C$$

O problema não está terminado, porém. Esta é a temperatura final que a água atingiu após ceder calor para derreter o cubo de gelo. Ao derreter, contudo, o gelo converte-se em água a 0 °C. Para calcular a temperatura final devemos considerar a mistura entre as 200 g de

água a 10 °C com as 25 g de água a 0 °C. Para encontrar a temperatura final, igualamos o calor sensível perdido pela água "quente" ao calor sensível recebido pela água "fria". Trabalhando apenas com diferenças de temperatura, é indiferente usar a escala Kelvin ou a Celsius.

$$m_1 c_P (T_{fin} - T_{ini}^{(1)}) = -m_2 c_P (T_{fin} - T_{ini}^{(2)}) \quad \Leftrightarrow \quad m_1 \left(T_{ini}^{(1)} - T_{fin}\right) = m_2 \left(T_{fin} - T_{ini}^{(2)}\right)$$

$$200g \times \left(10 - T_{fin}\right) = 25g \times \left(T_{fin} - 0\right) \quad \Leftrightarrow \quad T_{fin} = 8{,}89\ ^{\circ}C$$

SEGUNDO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA: ENTROPIA

O primeiro princípio da termodinâmica, na sua ênfase nas transformações energéticas, revela-nos algo bastante profundo a respeito da natureza. Em qualquer processo, pode haver uma conversão de uma forma de energia em outra. Apesar destas conversões, porém, é certo que a energia total (sistema + meio externo) deve-se manter a mesma. Fenômenos nos quais a energia não se conserva são impossíveis. Será, porém, que o primeiro princípio é suficiente para dizer-nos quais os processos que podem e quais os que não podem ocorrer?

Na natureza, observa-se a existência de fenômenos espontâneos, também ditos irreversíveis, que ocorrem apenas em uma determinada direção. Por exemplo, quando dois corpos com diferentes temperaturas são colocados em contato entre si – digamos, uma barra metálica aquecida que é mergulhada em um recipiente com água – o calor transfere-se do corpo mais quente para o corpo mais frio, até que seja atingida uma situação de equilíbrio térmico, na qual os dois corpos têm a mesma temperatura. O processo reverso nunca ocorre. É absurdo esperar que o calor flua do corpo mais frio para o mais quente ou que, partindo-se de um sistema que esteja em equilíbrio térmico, haja um fluxo de calor de forma que, espontaneamente, um dos corpos se aqueça e o outro se esfrie. Ninguém esperaria, por exemplo, que o pedaço de metal dentro dágua começasse espontaneamente a aquecer e a água esfriasse. No entanto, um processo desse tipo não iria contrariar o primeiro princípio da termodinâmica.

Tanto o fluxo de calor do corpo mais quente para o corpo mais frio quanto o reverso, neste caso, estariam, ambos, em concordância com o princípio da conservação da energia: nenhuma energia se perde em nenhum dos casos. Por que então ocorre somente a transferência de calor do corpo quente para o frio, mas nunca o contrário?

Outro exemplo de um processo que ocorre somente em uma só direção seria a mistura de dois gases diferentes. Os gases se misturam, mas não se separam espontaneamente. Ainda outro exemplo é a conversão de energia sob forma de trabalho em energia sob forma de calor. Podemos converter arbitrariamente trabalho em calor, mas não é possível, em um ciclo isotérmico, uma conversão *integral* de calor em trabalho. Nestes exemplos, também encontramos que o processo direto (que ocorre) como o processo reverso (que é impossível) estão, ambos, de acordo com o primeiro princípio da termodinâmica. A Figura 2.6 mostra outros exemplos de processos espontâneos.

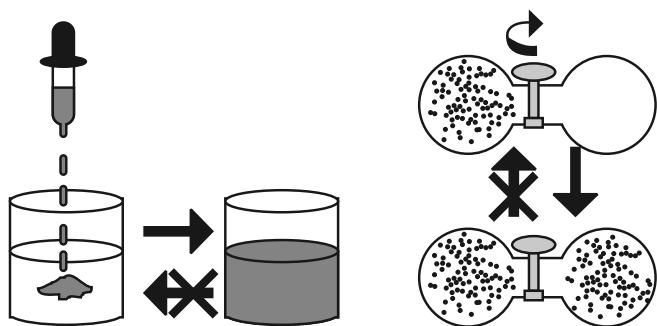



Figura 2.6 Processos Irreversíveis (= naturais ou espontâneos).

O primeiro princípio dá-nos, então, uma descrição incompleta da realidade: ele só nos diz da conservação de energia como uma condição necessária para qualquer processo, mas não nos diz quais processos ocorrem e quais não ocorrem. Existem muitos processos que seriam permitidos, ou seja, não iriam contrariar o primeiro princípio, e no entanto não podem ocorrer.

Os aspectos centrais que estão por trás de todos esses exemplos são os seguintes: tendência à dispersão da matéria e da energia, tendência à degradação da energia e tendência à desordem Processos espontâneos são acompanhados desses aspectos.

A segunda lei da termodinâmica diz respeito aos critérios de espontaneidade e de irreversibilidade das transformações naturais, ou seja, quais os critérios que nos permitem dizer se uma dada transformação vai ocorrer ou não. A segunda lei diz-nos, essencialmente, que *trabalho e calor não possuem a mesma natureza*, embora ambos sejam formas (manifestações) de energia. Calor é, por assim dizer, uma forma de energia "degradada" e a espontaneidade dos processos está ligada a essa degradação, ou seja, à tendência que tanto matéria quanto energia têm de se dispersarem caoticamente. A degradação, a dispersão e o caos cumprem um papel fundamental no segundo princípio.

Por meio da segunda lei da termodinâmica é possível definir grandezas, propriedades de estado, cuja variação serve de critério para discutirmos a espontaneidade, o equilíbrio ou a impossibilidade de processos, desde aqueles de interesse tecnológico ou industrial, passando por transformações químicas, físicas e físico-químicas em sistemas materiais até as transformações biológicas e metabólicas.

A origem do segundo princípio, entretanto, está ligada ao estudo das máquinas térmicas e à impossibilidade de se construir uma máquina que tenha um rendimento de 100%. De acordo com o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica, "*é impossível construir um* moto-perpétuo *de segunda espécie*[14]*, ou seja, uma máquina que, operando em um ciclo isotérmico, tenha como efeito a produção de trabalho às custas de calor da fonte térmica*". Equivalente a este é o enunciado de Clausius, de acordo com o qual "é *impossível construir uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito a transferência de calor de uma fonte fria para uma fonte quente*".

Qualquer "máquina" – em uma concepção mais ampla, qualquer sistema – é imperfeita. O corpo humano, as células, inclusive, operam em condições isotérmicas e, portanto, estão fadados a não conseguir transformar energia sob forma de calor

[14] Um moto perpétuo é uma máquina hipotética que se manteria em movimento eterno e, obviamente, é impossível de ser construída. Se o primeiro princípio não fosse válido, seria possível construir uma máquina que obtivesse energia a partir do nada – o moto perpétuo de primeira espécie. Se o segundo princípio não fosse válido, poderia ser construída uma máquina que transformasse calor em trabalho de modo integral em um processo cíclico isotérmico: um moto perpétuo de segunda espécie.

integralmente em energia sob forma de trabalho. Este fato tem profundas implicações no metabolismo e no balanço energético.

Entropia

A partir das considerações dos calores trocados em máquinas térmicas cíclicas operando em processos reversíveis (em equilíbrio) ou irreversíveis (espontâneos) recebendo e cedendo calor a fontes térmicas a diferentes temperaturas, chega-se à conclusão que, em processos reversíveis, a soma, sobre todo um ciclo, dos calores trocados em cada etapa, dividida pela temperatura na qual esta troca se processa é igual a zero:

$$\sum \frac{q}{T} = 0 \qquad (2.25)$$

Para processos irreversíveis, esta soma é menor que zero:

$$\sum \frac{q}{T} < 0 \qquad (2.26)$$

Estas considerações levam à definição de uma propriedade, a *entropia*, *S*. A *entropia é uma função de estado* e, como tal, sua variação depende apenas do estado inicial e do final e não da natureza do processo. Em processos *reversíveis isotérmicos*[15] sua variação pode ser identificada como o calor trocado reversivelmente dividido pela temperatura.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (2.27).$$

Para processos *irreversíveis,* ΔS não é medido pelo calor envolvido no processo dividido pela temperatura. De fato, para um processo irreversível, vale:

$$\Delta S > \frac{q_{irrev}}{T} \qquad (2.28).$$

Neste caso, como S é uma função de estado, ΔS pode ser calculado por outros métodos, como, por exemplo, através do cálculo de um processo reversível cujos estados inicial e final coincidam com o processo irreversível que se quer calcular.

Apesar de definida em relação ao calor trocado, a entropia possui um significado mais profundo, podendo ser ressaltados três aspectos: *a degradação da energia, a dispersão da energia e a desordem.* Quanto à degradação da energia, o segundo princípio, conforme já visto, mostra que é possível, sem restrições, converter trabalho em calor, mas não calor em trabalho. Calor é, então, uma forma mais degradada de energia, pois não está disponível para a realização de trabalho.

[15] A discussão da definição e propriedades da entropia sem o uso de ferramentas do cálculo diferencial e integral limita a abordagem a processos isotérmicos. De um modo genérico, porém, podemos decompor um processo reversível em uma soma de (infinitos) processos (infinitesimais, isto é, arbitrariamente pequenos), de modo que a entropia será dada pela soma (a integral) de todas estas trocas de calor divididas pelas respectivas temperaturas nas quais estas trocas ocorrem: $\Delta S = \int đq/T$. Somente a partir desta abordagem é possível considerar, como veremos mais adiante, o cálculo envolvido na entropia de aquecimento.

A entropia mede o quanto a energia está "degradada", ou seja, não-disponível para realização de trabalho. A entropia mede também a dispersão de energia: se a energia térmica estiver "concentrada" em determinados pontos do sistema, tais pontos terão uma temperatura mais elevada. A tendência espontânea, medida pelo aumento da entropia, porém, é que a energia se disperse, ou seja, se "espalhe" de modo uniforme, o que corresponde a uma homogeneização de temperatura. Finalmente, a entropia está ligada à desordem, que nada mais é do que a dispersão de matéria. A tendência natural de dois gases que estão separados e são postos em contato é que se misturem, de modo que a matéria esteja o mais dispersa e homogênea possível no espaço.

Para um *sistema isolado*, não há trocas de calor, de modo que $q = 0$ e as relações envolvendo a entropia podem ser condensadas na *desigualdade de Clausius*:

$$\Delta S \geq 0 \qquad (2.29).$$

Esta equação pode ser lida do seguinte modo: a igualdade ($\Delta S = 0$) vale para processos reversíveis, e a desigualdade ($\Delta S > 0$), para processos irreversíveis. Um sistema isolado é, porém, de pouca utilidade prática e o importante é definir critérios de espontaneidade e equilíbrio em sistemas fechados ou abertos. Se considerarmos o sistema e o meio externo, bem como as trocas térmicas entre estes, podemos considerar a soma:

Universo = Sistema + Meio Externo

como um sistema isolado, de forma que sendo a variação de entropia do meio externo, considerado isotérmico

$$\Delta S_{ME} = -\frac{q}{T_{ME}} \qquad (2.30).$$

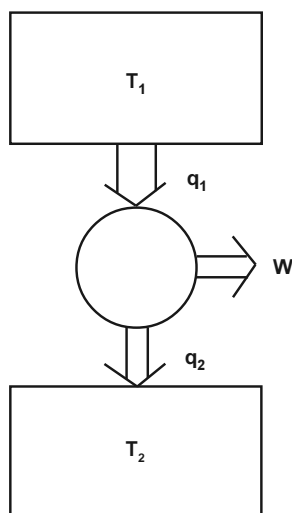
Esta relação para o cálculo da entropia do meio externo vale tanto para processos reversíveis quanto para irreversíveis. Segue-se que a segunda lei pode ser escrita como:

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{ME} \geq 0 \qquad (2.31).$$

Este é, portanto, o critério fundamental de espontaneidade de processos: *"Em processos reversíveis, a entropia do universo, isto é, a soma das entropias do sistema e do meio externo, permanece constante. Em processos irreversíveis (espontâneos) a entropia do universo aumenta".*

Clausius resumiu sinteticamente a primeira e a segunda leis da seguinte forma: "*A energia do universo é constante e a entropia tende a atingir um máximo*".

EM DETALHE

A derivação da entropia a partir dos enunciados de Kelvin-Planck e Clausius requer um pouco mais de detalhe na consideração das máquinas térmicas. Consideremos uma máquina térmica operando entre duas temperaturas. A máquina recebe um calor q_1 da fonte quente, uma temperatura T_1, e converte apenas parcialmente este calor em trabalho w, pois precisa ceder um calor q_2 para a fonte fria a uma temperatura T_2. A figura a seguir mostra o esquema geral desta máquina térmica.

O rendimento *(η)* de uma máquina térmica é definido como o trabalho sobre o calor recebido da fonte quente (lembre-se que rendimento é o que "ganhamos", dividido pelo que "investimos").

$$\eta = \frac{w}{|q_1|}$$

Considerando que a energia total deve ser conservada,

$$\eta = \frac{|q_1| - |q_2|}{|q_1|} = \frac{q_1 + q_2}{q_1}$$

A última relação deve-se ao fato de que consideramos o calor recebido da fonte quente como positivo (endotérmico) e o calor cedido à fonte fria como negativo (exotérmico).

O rendimento máximo de uma máquina térmica (η_{max}), obtido nas condições de perfeita reversibilidade, é uma função apenas das temperaturas da fonte quente e da fonte fria e independe do tipo de máquina ou de substância que constitui o sistema. Uma vez que não depende da substância, podemos escolher um processo fácil e uma substância de propriedades facilmente calculáveis. Este rendimento pode, portanto, ser calculado usando um processo cíclico, envolvendo um gás ideal, constituído de uma expansão isotérmica, seguida de uma expansão adiabática, uma compressão isotérmica e uma compressão adiabática (ciclo de Carnot) chegando-se a uma expressão do rendimento em função das temperaturas T_1 e T_2:

$$\eta_{max} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Esta igualdade permite deduzir a seguinte relação entre temperatura e calor em uma máquina térmica reversível:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Se considerarmos um processo reversível cíclico qualquer como sendo composto (teoricamente) de um grande número destes ciclos de Carnot, cada um operando entre duas temperaturas, podemos generalizar para um somatório de várias trocas térmicas ou ainda, mais adiante, para um somatório de infinitas trocas térmicas num ciclo (uma integral cíclica):

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum \frac{q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{đq}{T} = 0$$

Uma forma diferencial cuja integral cíclica é zero define uma diferencial exata, ou seja, uma função de estado. Esta é a definição da entropia, isto é, o quociente entre uma troca infinitesimal de calor e a temperatura na qual esta troca é realizada.

$$\oint \frac{đq}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S \equiv \frac{đq}{T} \quad (S \text{ é uma função de estado})$$

Se o processo for irreversível, o rendimento é inferior ao rendimento máximo:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\max}$$

O que leva, mediante raciocínio análogo ao caso anterior, a

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0 \quad \Rightarrow \quad \sum \frac{q}{T} < 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{đq}{T} < 0$$

Para processos irreversíveis a expressão do quociente entre o calor infinitesimal trocado, e a temperatura não corresponde à entropia. No lugar de uma igualdade, teremos uma desigualdade:

$$\mathrm{d}S > \frac{đq}{T}$$

Resumindo os casos reversível e irreversível em uma só fórmula, teremos:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{đq}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_1^2 \mathrm{d}S \geq \int_1^2 \frac{đq}{T}$$

As relações citadas simplificam-se, em processos a T constante, como acabamos de ver:

$$\Delta S = \int_1^2 \mathrm{d}S \geq \int_1^2 \frac{đq}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S \geq \frac{q}{T}$$

Variações de entropia em processos físicos

Mudanças de fase

A variação de entropia de uma mudança de fase *reversível* pode ser calculada dividindo-se o calor trocado na transição, que corresponde à variação de entalpia, uma vez que as transições de fase ocorrem a pressão constante, pela temperatura na qual esta ocorre:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad (2.32).$$

Assim, a variação de entropia relacionada à fusão da água, cuja entalpia de fusão é de 1437cal, será:

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{1437\text{cal}}{273K} = 5{,}26\,\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$$

Este valor corresponde à variação de entropia do sistema (ΔS_{SIS}). A variação de entropia do meio externo pode ser facilmente calculada, pois nesta transformação reversível há um equilíbrio térmico, de modo que a temperatura do meio externo é igual à do sistema, enquanto o calor cedido pelo meio externo é igual àquele recebido pelo sistema:

$$\Delta S_{fus,ME} = -\frac{\Delta H_{fus}}{T_{ME}} = -\frac{1437\text{cal}}{273K} = -5{,}26\,\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$$

A soma da entropia do sistema e do meio externo é zero:

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{ME} = 0$$

A fusão do gelo a uma temperatura de 5 °C será espontânea. De fato, é possível calcular a variação de entropia associada a este processo, de modo aproximado, da seguinte forma[16]: a variação de entropia do sistema é a mesma que a calculada anteriormente (uma vez que a entropia é uma função de estado). A variação de entropia do meio externo pode ser calculada dividindo-se o calor trocado (que é o mesmo) pela temperatura do meio externo (que é agora de 5 °C, isto é, 278 K):

$$\Delta S_{fus,ME} = -\frac{\Delta H_{fus}}{T_{ME}} = -\frac{1437\text{cal}}{278K} = -5{,}17\,\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$$

com o que teremos: $\Delta S_{UNIV} = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{ME} = +0{,}09$. A variação de entropia positiva do universo mostra que o processo é espontâneo. Pode-se calcular a variação de entropia para um processo hipotético como o congelamento espontâneo da água a uma temperatura de 5 °C. O cálculo mostraria uma *variação negativa de entropia do universo*, o que significa que tal processo *não ocorre*.

Calor sensível

O aquecimento ou o resfriamento provocam variação de entropia. Quando o sistema é aquecido, a sua entropia sempre aumenta. Se considerarmos um aquecimento ou um resfriamento a pressão constante, a variação de entropia depende da capacidade calorífica a pressão constante (C_p). Como esta varia com a temperatura, o cálculo de entropia somente pode ser feito quando se conhece a dependência numérica da capacidade calorífica em relação à temperatura, seja mediante uma função seja mediante a área sob a curva de um gráfico C_p/T *versus* T (ou C_p *versus* ln T)[17]. A Figura 2.7 mostra este procedimento.

[16] O cálculo apresentado é apenas uma aproximação. Para calcular exatamente a variação de entropia da fusão do gelo a 5 °C, devemos decompor o processo na soma de três processos: resfriamento do gelo de 5 até 0 °C, fusão do gelo a 0 °C, aquecimento da água líquida de 0 a 5 °C.

[17] Matematicamente falando, $\Delta S_p = \int [C_p(T)/T]\, dT$.

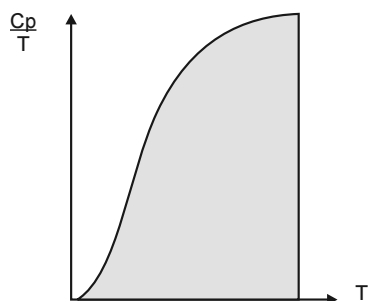



Figura 2.7 A variação de entropia é medida pela área no gráfico.

Quando o intervalo de temperatura é pequeno, contudo, pode-se assumir que C_p é constante, de forma que teremos:

$$\Delta S = Cp \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.33)$$

E, de forma semelhante, para um aquecimento ou resfriamento a volume constante, a variação de entropia está relacionada à área de um gráfico $C_V(T)/T$ *versus* T. Caso C_V seja constante, teremos, analogamente:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.34),$$

recordando que, quando tivermos a capacidade calorífica molar, devemos multiplicar pelo número de móis e quando tivermos o calor específico, devemos multiplicar pela massa: ($C_p = mc_p = n\,\bar{c}_p$; $C_v = mc_v = n\bar{c}_v$).

Expansão e compressão

Um processo de expansão sempre vem acompanhado de um aumento de entropia. Da mesma maneira, uma compressão sempre significa diminuição da entropia. A variação de entropia depende da natureza da substância que foi submetida ao processo. Para um gás ideal, o cálculo da variação de entropia, quando o volume inicial do sistema é V_1 e o volume final é V_2 numa transformação isotérmica é fácil e leva a:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (2.35).$$

EXEMPLO 2.6

Exemplo 2.6 – Cálculos de entropia: calor sensível

Calcule a variação de entropia que acompanha o aquecimento isobárico de 1 mol de água líquida desde 0 até 50 °C. Suponha que a capacidade calorífica molar da água permaneça constante neste intervalo de temperaturas, e igual a 1 cal $g^{-1}K^{-1}$.

Solução: a fórmula correspondente é:

$$\Delta S = Cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

No caso, $C_p = mc_p$ = 18 g x 1 cal g^{-1} K^{-1} = 18 cal K^{-1}. Substituindo nessa fórmula (e lembrando que a temperatura deve sempre ser expressa em Kelvin)

$$\Delta S = 18\text{cal K}^{-1} \ln \frac{323K}{273K} = 3{,}03\text{cal K}^{-1}$$

EM DETALHE

As fórmulas para os cálculos de entropia podem ser derivadas a partir da combinação do primeiro e do segundo princípios, ambos expressos em forma diferencial:

$$\mathrm{d}U = \text{đ}q + \text{đ}w$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{T}$$

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\text{đ}q}{T}$$

Em processos reversíveis, a desigualdade transforma-se em igualdade. É possível, também, encontrar uma expressão análoga para a relação entre a entropia e a entalpia:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}H - V\mathrm{d}P}{T}$$

Considerando as expressões diferencias da entalpia e da energia interna, bem como a relação entre as derivadas parciais, é possível deduzir que[18]:

$$\mathrm{d}S = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \qquad \text{e também} \qquad \mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

Não devemos esquecer que as capacidades caloríficas podem depender da temperatura e que as expressões das derivadas parciais dependem da equação de estado da substância envolvida. Considerando, para qualquer variação de entropia mantendo uma variável constante, que $\Delta S = \int \mathrm{d}S$:

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T}\mathrm{d}T \qquad \text{para gás ideal:} \qquad \Delta S_P = n\overline{c_p}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T}\mathrm{d}T \qquad \text{para gás ideal:} \qquad \Delta S_V = n\overline{c_V}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_T = -\int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad \text{para gás ideal:} \qquad \Delta S_P = -nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

As expressões de ΔS_P e ΔS_V acima deduzidas valem também para substâncias nas quais as capacidades caloríficas são constantes, mesmo que não se trate de gases ideais.

O TERCEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

Entropias absolutas

Ao contrário da energia interna ou da entalpia, em relação às quais somente é possível determinar variações, mas nunca valores absolutos, com a entropia é possível definir e calcular o valor das entropias absolutas. Duas considerações permitem este

[18] A dedução destas relações envolve a propriedade das funções de estado de que suas derivadas segundas em relação a duas variáveis diferentes são iguais, não dependendo da ordem da derivação. Por aí obtém-se uma série de relações úteis entre as propriedades termodinâmicas, chamadas relações de Maxwell. O leitor que tiver interesse pode ler mais a respeito nos livros de Pilla, Castellan ou Atkins.

cálculo: a terceira lei da termodinâmica (também dito o terceiro princípio) e o cálculo das variações de entropia que acompanham o aquecimento de uma substância, que foi visto anteriormente.

De acordo com o *terceiro princípio da termodinâmica*, "*cada substância possui uma entropia finita e positiva, que se anula na temperatura do zero absoluto, sempre que a substância, rigorosamente pura, assumir a estrutura de um cristal perfeito*". Como um cristal perfeito é rigorosamente ordenado, a sua entropia (desordem) deve ser zero. Este estado de entropia zero pode ser tomado, então, como ponto de referência e a entropia em outros estados pode ser calculada como a variação de entropia necessária para transformar o sistema desde este estado de referência até o estado a ser estudado.

A entropia absoluta de uma substância a uma dada temperatura, portanto, é a soma da sua entropia absoluta à temperatura de K (que é zero) com a variação de entropia associada ao processo de aquecimento de K à temperatura em questão. Esta variação é composta das parcelas de entropia ligada ao calor sensível (devido ao aquecimento) somadas às parcelas de entropia ligada ao calor latente (das transições de fase).

$$S(T) = \sum \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}} + \Delta S_{aquec} \qquad (2.36).$$

As contribuições ΔS_{aquec} são estimadas calculando-se a área sob a curva em um gráfico C_p/T *versus* T (Figura 2.7) e as contribuições de calor latente, de acordo com a Equação 2.32.

As entropias absolutas encontram-se em tabelas de dados termodinâmicos e podem ser usadas para o cálculo de entropias associadas a vários processos, principalmente reações químicas, como veremos mais adiante.

ENERGIA LIVRE

Definições

A determinação e o uso de ΔS_{univ} como critério de espontaneidade é pouco prática. A introdução de duas novas grandezas permite expressar o critério de espontaneidade oriundo do segundo princípio em função de propriedades termodinâmicas do sistema, de forma bastante simples. Estas duas novas grandezas, que desempenham um papel essencial, sobretudo na relação entre a termodinâmica e o equilíbrio químico, são a *energia livre de Helmholtz F* (às vezes também encontrada com o símbolo *A*) e a *energia livre de Gibbs G*, definidas por:

$$F = U - TS \qquad (2.37)$$

e

$$G = H - TS \qquad (2.38).$$

A energia livre de Helmholtz tem maior aplicação em processos a volume e temperatura constantes, ao passo que a energia livre de Gibbs é mais aplicável a processos a pressão e temperatura constantes.

Ambas são propriedades extensivas e representam funções de estado, isto é, sua variação, em um determinado processo, depende apenas dos estado inicial e final do sistema, mas não da natureza da transformação. Em processos a temperatura cons-

tante, as variações dessas funções são relacionadas às variações de entropia, entalpia e energia interna:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \qquad (2.39)$$

e

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.40).$$

Critérios de espontaneidade e equilíbrio

Para processos isotérmicos e isobáricos[19] onde o sistema troca uma quantidade de calor $\Delta H = q_p$ com o meio externo, podemos considerar o calor que entra (ou sai) no meio externo como o negativo do calor que sai (ou entra) do sistema. A variação de entropia do meio externo será

$$\Delta S_{ME} = -\frac{q_p}{T} = -\frac{\Delta H_{sis}}{T} \qquad (2.41)$$

Portanto, teremos a seguinte expressão da segunda lei:

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{ME} = \Delta S_{SIS} - \Delta H_{SIS} / T \qquad (2.42).$$

ou, multiplicando-se por T:

$$T\Delta S_{UNIV} = T\Delta S_{SIS} - \Delta H_{SIS} \qquad (2.43),$$

expressão esta que condensa, no segundo membro, apenas grandezas referentes ao sistema.

Ora, sob condições isotérmicas, de acordo com a Equação 2.40, $T\,\Delta S_{SIS} - \Delta H_{SIS} = -\Delta G_{SIS}$, logo

$$T\Delta S_{UNIV} = -\Delta G_{SIS} \qquad (2.44),$$

relação esta de fundamental importância, pois sintetiza a informação do segundo princípio e expressa uma propriedade do "universo" em função de uma propriedade do sistema. Omitindo-se de agora em diante o subscrito (SIS) que indica tratar-se de uma propriedade do sistema, mas colocando como subscritos *T,P* para indicar que a relação foi introduzida para processos isotérmicos e isobáricos, temos que os *critérios de espontaneidade* derivados da segunda lei (2.31) podem ser expressos em termos de energia livre:

para um processo reversível (equilíbrio): $\Delta G_{T,P} = 0$
para um processo irreversível (espontâneo ou natural): $\Delta G_{T,P} < 0$
para um processo antinatural[20] (não ocorre): $\Delta G_{T,P} > 0$

Os processos naturais ou espontâneos usualmente evoluem até atingir o equilíbrio. Esta evolução rumo ao equilíbrio pode ser representada graficamente pela evolução temporal tanto da entropia do universo quanto da energia livre de Gibbs do sistema (Figura 2.9).

[19] As relações matemáticas a seguir foram mostradas objetivando dar plausibilidade à noção de energia livre e sua relação com a entropia do universo. Em virtude da ausência de rigor, não podem, contudo, ser consideradas deduções matemáticas.
[20] Às vezes, chamado de "forçado".

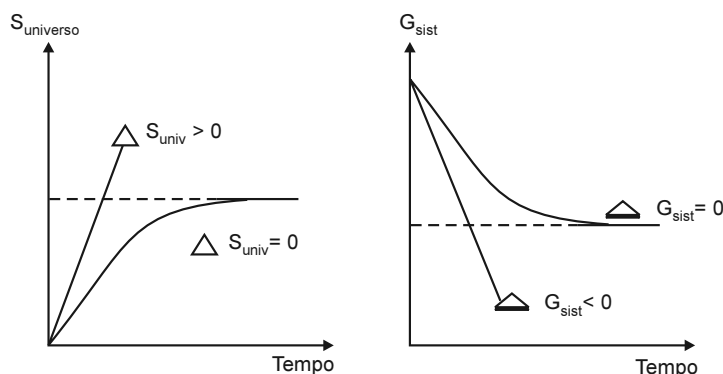



Figura 2.9 Enquanto a entropia do universo tende a aumentar, a energia livre do sistema tende a diminuir.

As condições de espontaneidade e equilíbrio podem ser expressas de modo resumido como:

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \qquad (2.45).$$

Na maior parte das reações químicas em laboratório e praticamente na totalidade das transformações bioquímicas nos organismos, a pressão e a temperatura são mantidas constantes, de modo que a variação da energia livre de Gibbs cumpre um papel fundamental.

De forma análoga, podemos expressar as condições de espontaneidade e equilíbrio também em termos da energia livre de Helmholtz, mas considerando processos a temperatura e a volume constantes:

$$\Delta F_{T,V} \leq 0 \qquad (2.46).$$

A energia livre de Gibbs G fornece o vínculo fundamental entre a termodinâmica e o estudo do equilíbrio químico e do equilíbrio de fases, que serão vistos mais adiante. De fato, de acordo com o que foi visto, a variação de energia livre de Gibbs em um processo a temperatura e a pressão constantes fornece um critério para que se possa dizer se o processo ocorre naturalmente (isto é, se o processo é espontâneo – também dito irreversível), se se dá em condições de equilíbrio ou se o processo não ocorre. Como se sabe que, na ausência de trabalho útil $\Delta G_{T,P} \leq 0$, a energia livre de Gibbs de um sistema permanece constante em um processo reversível a pressão e a temperatura constantes ($\Delta G_{T,P} = 0$), mas, se o processo for irreversível, há decréscimo da energia livre do sistema, a pressão e a temperatura constantes ($\Delta G_{T,P} < 0$). De um modo geral, um processo espontâneo ruma em direção ao equilíbrio, isto é, dirige-se até atingir as condições para as quais há equilíbrio. A energia livre de Gibbs tende a atingir um mínimo.

A variação de energia livre que acompanha um processo depende das condições do sistema, em especial, da temperatura e pode ser calculada com base nas variações de entalpia e entropia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.47).$$

Como a energia livre de Gibbs depende da entalpia e da entropia, bem como da temperatura, a espontaneidade de um processo dependerá se as variações de tais propriedades têm valor positivo ou negativo, conforme vemos na tabela a seguir:

ΔH	ΔS	ΔG
(–)	(–)	(–) a T baixa, (+) a T alta
(+)	(–)	(+) sempre – não espontâneo
(–)	(+)	(–) sempre – espontâneo
(+)	(+)	(+) a T baixa, (–) a T alta

Esta pode ser interpretada da seguinte maneira: processos exotérmicos ($\Delta H < 0$) e onde há diminuição de entropia ($\Delta S < 0$), como, por exemplo, o congelamento de um líquido, são espontâneos a baixas temperaturas e não-espontâneos a altas temperaturas. Fica como exercício para o leitor interpretar as demais condições e encontrar exemplos.

EM DETALHE

Energia livre

A partir da definição da energia livre

$$G = H - TS$$

e das expressões do primeiro e do segundo princípios, pode-se chegar a deduzir, de modo preciso, a relação da energia livre com a entropia e com os critérios de espontaneidade e equilíbrio.

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = đq - PdV + đw' + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Os termos PdV cancelam-se. Do segundo princípio sabe-se que:

$$dS \geq \frac{đq}{T} \quad \Rightarrow \quad TdS \geq đq$$

Substituindo $đq$ na expressão diferencial de G irá transformá-la em uma desigualdade, com mais um cancelamento de termos:

$$dG \leq TdS + đw' + VdP - TdS - SdT$$

$$dG \leq VdP - SdT + đw'$$

Esta relação é de fundamental importância para se compreender o papel da energia livre de Gibbs como um critério de espontaneidade e de equilíbrio, para se entender os fatores que influenciam na energia livre, bem como para explicitar sua relação com o trabalho útil. Faremos a análise subseqüente, particularizando a equação recém-citada para alguns casos.

a) *Se $đw' = 0$ (sistema termoelástico, isto é, sem trabalho útil)*

$$dG \leq VdP - SdT$$

a.1) *Se o processo for reversível,* a desigualdade transforma-se em igualdade:

$$dG = VdP - SdT$$

Se escrevermos a diferencial total de G, podemos identificar o volume e a entropia como derivadas parciais da energia livre:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Com estas relações podemos calcular as variações na energia livre de Gibbs em diversos processos. Antes, porém, vamos interpretá-las qualitativamente. Tanto o volume quanto a entropia são propriedades que somente podem assumir valores positivos. Assim sendo, como o *volume mede a variação da energia livre em relação à pressão, mantendo-se a temperatura constante,* segue logicamente que *um aumento de pressão leva a um aumento da energia livre.* Este fato terá conseqüências na estabilidade de diferentes fases em equilíbrio e na análise da pressão osmótica, como veremos mais adiante. A *variação da energia livre com a pressão, por sua vez, é medida por meio do negativo da entropia.* Isto significa que em *condições isobáricas um aumento de temperatura tem como resultado a diminuição da energia livre de Gibbs*, porém de modo tanto mais acentuado quanto maior for a entropia absoluta da substância. Para uma dada substância, a entropia depende de modo acentuado do seu estado de agregação:

$$\overline{S_g} >> \overline{S_l} > \overline{S_s}$$

As implicações disto serão vistas de modo detalhado no estudo do equilíbrio de fases (Capítulo 3).

a.1.1) *Variação de G com a temperatura a pressão constante*

$$dG_P = -SdT \quad \Rightarrow \quad \Delta G_P = -\int_{T_1}^{T_2} S(T)dT$$

Este cálculo, porém, é pouco prático e usamos, no lugar dessa relação, uma equação modificada, que parte da própria definição da energia livre de Gibbs e do fato de a entropia ser a derivada parcial em relação à temperatura. É possível deduzir (fica para o leitor interessado como exercício) que:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta\left(\frac{G}{T}\right) \equiv \frac{G_2}{T_2} - \frac{G_1}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{H(T)}{T^2} dT$$

De modo similar, pode-se obter uma equação análoga para a energia livre de Helmholtz:

$$\Delta\left(\frac{F}{T}\right) \equiv \frac{F_2}{T_2} - \frac{F_1}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{U(T)}{T^2} dT$$

Estas relações são conhecidas como "equações de Gibbs-Helmholtz" e cumprem um papel fundamental no equilíbrio químico, mas, especificamente, na influência da temperatura no equilíbrio, como veremos no Capítulo 4.

a.1.2) *Variação de G com a pressão, a temperatura constante*

O volume controla a variação da energia livre com a pressão, a temperatura constante:

$$dG_T = VdP \quad \Rightarrow \quad \Delta G_T = \int_{P_1}^{P_2} V(T)dP$$

Se considerarmos um gás ideal, teremos V=nRT/P, de onde podemos deduzir

$$\Delta G_T = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

a.2) *Se T e P forem constantes:*

A temperatura e a pressão constantes a desigualdade da energia livre na ausência de trabalho útil define um critério de espontaneidade e equilíbrio:

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_{T,P} = 0 \text{ (reversível)}, \quad \Delta G_{T,P} < 0 \text{ (irreversível)}$$

A termodinâmica proíbe, portanto, a existência de processos no qual, na ausência de trabalho útil, a variação de energia livre a temperatura e a pressão constantes seja positiva.

b) *Se dw´≠ 0 e a temperatura e a pressão forem constantes.*

$$dG_{T,P} \leq đw' \quad \Rightarrow \quad \Delta G_{T,P} \leq w'$$

Como anteriormente, a igualdade vale para uma transformação reversível e a desigualdade, para uma transformação irreversível. O trabalho útil será examinado em detalhe na próxima seção.

Energia livre, trabalho útil e trabalho máximo

Na maioria das reações químicas em laboratório (excetuando a eletroquímica), o trabalho contribui para a energia do sistema apenas sob a forma de trabalho termoelástico e, portanto, não há necessidade de considerar o chamado trabalho útil, também denominado trabalho extra. O trabalho útil, porém, é importante tanto na interpretação da energia livre como na aplicação da termodinâmica a sistemas biológicos ou alguns casos de importância tecnológica. Por exemplo, temos que o trabalho útil ligado ao aumento ou diminuição de superfície, expresso na propriedade chamada *tensão superficial*, cumpre um papel importante na solubilidade mútua de líquidos e na formação de emulsões e suspensões. Ademais, temos o trabalho elétrico em células galvânicas e em reações de oxirredução na bioquímica e o trabalho de tensão em um músculo.

Quando tais transformações são consideradas, deve-se reescrever as condições de espontaneidade e equilíbrio. Considerando-se que o trabalho na termodinâmica, de um modo geral, pode ser expresso como uma soma de trabalho de expansão ($w_{exp} = -P_{ext}\,\Delta V$) mais o trabalho útil (extra), w':

$$w = w_{exp} + w'$$

Como foi demonstrado, sob condições de temperatura e pressão constantes:

$$\Delta G_{T,P} \leq w' \qquad (2.48).$$

E sob condições de temperatura e volume constantes:

$$\Delta F_{T,V} \leq (w_{exp} + w') \qquad (2.49).$$

Vamos concentrar a discussão na energia livre de Gibbs. Em um processo reversível, a *variação de energia livre de Gibbs é medida pelo trabalho útil exercido pelo sistema*:

$$\Delta G_{T,P} = w'_{rev} \qquad (2.50).$$

Caso a variação da energia livre de Gibbs seja negativa, há produção de trabalho útil pelo sistema (trabalho negativo) e, caso ela seja positiva, o trabalho deve ser exercido sobre o sistema (trabalho positivo). Ou seja, quando, em um processo reversível, há produção ou consumo de trabalho útil, não vale mais a regra $\Delta G_{T,P} = 0$. Em transformações irreversíveis, deve ser considerada a desigualdade:

$$\Delta G_{T,P} < w'_{irrev} \qquad (2.51).$$

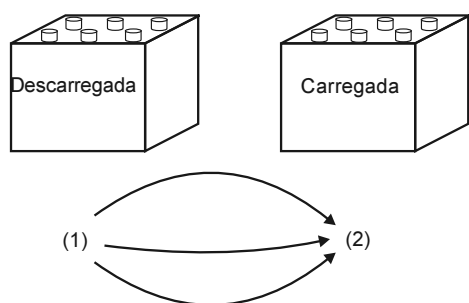
Sendo a energia livre uma função de estado, a sua variação, de um determinado estado inicial (1) a um dado estado final (2), não depende da natureza do processo, mas somente dos estados inicial e final. Comparando um processo reversível levando de (1) para (2) com um processo irreversível também levando de (1) para (2), $\Delta G_{T,P}$ deve ser o mesmo, mas o trabalho não. Se o sistema realiza trabalho, o trabalho realizado (em módulo) no caso irreversível será menor (não esquecendo que o trabalho produzido é negativo, e, portanto, o módulo é o negativo do trabalho), pois:

Reversível: $w'_{rev} = \Delta G_{T,P}$

Irreversível: $w'_{irrev} > \Delta G_{T,P} \Rightarrow -w'_{irrev} < -\Delta G_{T,P}$

Destas relações, podemos deduzir que:

$$-w'_{\mathrm{irrev}} < -\Delta G_{\mathrm{T,P}} \Rightarrow -w'_{\mathrm{irrev}} < -w'_{\mathrm{rev}} = -\Delta G_{\mathrm{T,P}} \qquad (2.52)$$

O trabalho útil em um processo irreversível é sempre menor do que o trabalho útil em um processo reversível e este último é medido pela variação da energia livre de Gibbs. Uma célula galvânica operando de modo reversível irá produzir (em módulo) mais trabalho útil do que uma célula galvânica operando de modo irreversível. Por esta razão, pode-se dizer que a *variação de energia livre mede o trabalho útil máximo* que pode ser produzido durante uma transformação. Em uma transformação irreversível (espontânea) será produzida uma quantidade inferior de trabalho.

Vamos considerar um célula galvânica (pilha ou bateria). Suponha que o estado (1) corresponda à pilha descarregada e o estado (2) à pilha carregada. É possível carregar e descarregar a pilha por uma série de processos diferentes, reversíveis ou irreversíveis.

Suponha que o trabalho necessário para *carregar* a bateria de modo *reversível* seja 5000 J. Este trabalho é positivo pois é realizado *sobre* o sistema.

$$\Delta G_{T,P} = w'_{rev} = 5.000\mathrm{J}.$$

Como a energia livre é uma função de estado, esta relação significa que a *diferença de energia livre* entre os estados (2) e (1) é de 5000 J. Não importa o caminho, a diferença sempre será a mesma. Um processo hipotético que consumisse 4500 J para carregar a bateria seria proibido pela desigualdade da energia livre. De fato:

$$\Delta G_{T,P} \leq w', \quad \text{mas} \qquad 5.000J > 4.500\mathrm{J},$$

o que contradiz a desigualdade. Com 4500 J não será possível carregar a bateria. Um trabalho elétrico superior, digamos de 5500 J pode ser utilizado para carregar a bateria.

$$\Delta G_{T,P} \leq w', \quad \text{com} \qquad 5.000J < 5.500\mathrm{J},$$

Este processo é irreversível. De fato, dos 5.500 J aplicados, somente 5.000 J são utilizados para carregar a bateria e o resto (os 500 J excedentes) é dissipado sob a forma de calor. O trabalho realizado sob condições reversíveis é, portanto, o mínimo necessário para carregar a célula galvânica.

Consideremos, agora, a descarga da mesma célula galvânica. Como o processo de carga reversível consome 5.000 J, a descarga reversível produzirá 5.000 J (valor negativo, $w' = -5.000\mathrm{J}$), ou seja:

$$\Delta G_{T,P} = w'_{rev} = -5.000\mathrm{J}.$$

O trabalho elétrico produzido em qualquer processo de descarga irreversível será em módulo (valor absoluto) necessariamente menor:

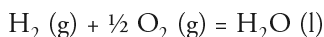
$$\Delta G_{T,P} < w'_{irrev} \quad \Rightarrow \quad -5.000 < w'_{irrev} \quad \Rightarrow \quad 5.000 > -w'_{irrev}$$

Assim, é possível uma descarga irreversível da bateria produzindo, digamos, 4.900, 4.500 ou 4.000 J, mas nunca 5100, 5.500 ou 6.000 J.

A denominação de "energia livre" pode, portanto, ser entendida, porque $\Delta G_{T,P}$ mede a energia disponível enquanto trabalho (portanto "livre") e não enquanto calor (portanto não mais "livre" ou "disponível").

A espontaneidade de um processo vem em detrimento do seu rendimento. Os processos espontâneos são *normalmente* mais rápidos, quando comparados com processos similares em condições de equilíbrio, porém menos eficazes do que eles na produção de trabalho útil. Considerando-se um processo irreversível qualquer, contudo, não se pode dizer se ele será rápido ou lento: este é o domínio da cinética e não da termodinâmica. A espontaneidade em si, pois, não guarda nenhuma relação com a velocidade de um processo.

As informações até aqui consideradas podem ser ilustradas no seguinte exemplo[21]. A reação de formação da água líquida a partir do hidrogênio e oxigênio

$$H_2\ (g) + ½\ O_2\ (g) = H_2O\ (l)$$

é uma reação fortemente espontânea, enquanto *combustão direta* (de fato, uma reação explosiva), mas que pode ser conduzida em equilíbrio numa *célula eletrolítica*.

No caso da reação proceder de modo irreversível, ou seja, *a combustão direta,* o calor liberado a pressão constante, experimentalmente obtido, é de 285,85 kJ, ou seja,

$$\Delta H = -\ 285{,}85\ \text{kJ}.$$

ΔU pode ser calculado computando-se o trabalho elástico de expansão relacionado à variação de volume:

w_{exp} = + 3,72 kJ (é positivo porque há uma contração de volume[22]).

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -\ 285{,}85 - (-\ 3{,}7) = -\ 282{,}13\ \text{kJ}.$$

Na *célula eletrolítica* o trabalho de expansão é, como anteriormente, + 3,72 kJ. Constata-se experimentalmente que o trabalho útil produzido, contudo, vale – 237,19 kJ. O trabalho total será, portanto, –233,47 kJ.

O calor desprendido, experimentalmente obtido, é de –48,66 kJ, de modo que $\Delta U = q + w$ tem o mesmo valor que no caso irreversível (o que é de se esperar, uma vez que U é uma função de estado). O mesmo pode-se dizer de ΔH e ΔG. Comparando-se as quantidades ΔU, ΔH, ΔG, *q, w e w'*, teremos a seguinte tabela:

Propriedade	Processo irreversível (kJ)	Processo reversível (kJ)
ΔU	– 282,13	– 282,13
ΔH	– 285,85	– 285,85
q	– 285,85	– 48,66
w	+ 3,72	+ 3,72
w'	0,0	– 237,19
ΔG	– 237,19	– 237,19

Se a reação ocorresse irreversivelmente, seriam produzidos 285,85 kJ de calor. Ocorrendo reversivelmente em uma célula galvânica, produzem-se 237,19 kJ de trabalho útil. ΔG pode ser interpretada como a energia que está "livre" para a produção de trabalho útil, daí o nome de energia livre.

[21] Adaptado de PILLA v. I.

[22] $w = -P_{ext}(V_{fin}-V_{ini}) \cong -P_{ext}V_{fin} \cong -nRT = -(-1{,}5\ \text{mol}) \times 8{,}314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K} = 3{,}72\ \text{kJ}$

EM DETALHE

Trabalho útil

Trabalho útil, também chamado de trabalho extra, é a denominação de toda e qualquer forma de trabalho que o sistema realiza ou sofre, além do trabalho de expansão (variação de volume devido a uma diferença de pressão). Como exemplos de trabalho útil temos o trabalho de tensão superficial, o trabalho elástico, o trabalho elétrico e o trabalho magnético. O trabalho de tensão superficial (que será visto em detalhe no Capítulo 9) depende do produto da variação da área superficial σ pela resistência ao aumento da área, que é uma propriedade chamada de tensão superficial γ. O trabalho elétrico depende da diferença de potencial elétrico ε e da carga transportada Q devida a esta diferença de potencial.

Toda e qualquer forma de trabalho pode ser expressa como um produto de uma propriedade intensiva Y, chamada "força generalizada" com uma variação de uma propriedade extensiva relacionada àquela, denominada "deslocamento generalizado" dX. Teremos assim:

$$đw = -Y\mathrm{d}X$$

$$đw = -P_{ext}\mathrm{d}V \quad \text{Trabalho de expansão}$$

$$đw = \gamma\, \mathrm{d}\sigma \quad \text{Trabalho de tensão superficial}$$

$$đw = f\mathrm{d}l \quad \text{Trabalho elástico}$$

$$đw = \varepsilon\mathrm{d}Q \quad \text{Trabalho elétrico}$$

EXEMPLO 2.7

Cálculos das variações das propriedades termodinâmicas em transformações físicas

1 mol de etanol líquido (C_2H_5OH (l), ρ = 0,789 g cm^{-3}, $\bar{M}$= 46,07 g mol^{-1}) vaporiza na sua temperatura-padrão de ebulição (T_{eb} = 351,4 K = 78,2 °C). Se o calor absorvido no processo for de 43,5 kJ mol^{-1}, calcule q, w, ΔU, ΔH, ΔS e ΔG nestas condições. Calcule também ΔG deste processo a 77,2 °C e 79,2 °C.

A variação de entalpia é idêntica ao calor, uma vez que a pressão é constante

$$q = \Delta H = 43{,}5\text{kJ}$$

Para calcular a variação de energia interna, devemos considerar que a vaporização do etanol produz um mol de um gás a partir de 1 mol de um líquido, sendo a variação do número de móis gasosos, portanto, igual a 1 mol (equação 2.17).

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g \quad \Rightarrow \quad 43500J = \Delta U + 8{,}314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 351{,}4K\times 1\text{mol}$$

$$\Delta U = 40{,}58\text{kJ}$$

A variação de entropia é calculada pela fórmula apresentada na seção do calor latente (equação 2.32).

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{43500\text{J}}{351{,}4\text{K}} = 123{,}8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

A variação de energia livre ΔG na temperatura de ebulição não precisa nem ser calculada, uma vez que se trata de um processo em equilíbrio e portanto:

$$\Delta G = 0$$

De fato, é fácil mostrar que a fórmula para o cálculo da entropia de mudança de fase parte precisamente do pressuposto de que ΔG = 0. Se, porém, a temperatura for diferente, o valor de ΔG não é zero:

$$T = 77{,}2\ ^\circ C \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 43500\text{J} - 350{,}4K\times 123{,}8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta G = 0{,}12\text{k}\cdot\text{J} > 0 \text{ (não ocorre!)}$$

$$T = 79{,}2\ ^\circ C \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 43500\text{J} - 352{,}4K\times 123{,}8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta G = -0{,}12\text{k}\cdot\text{J} < 0 \text{ (ocorre espontaneamente)}$$

3

Aplicação da termodinâmica a sistemas simples

Conforme apresentado no capítulo anterior, a energia livre de Gibbs *G* fornece o vínculo fundamental entre a termodinâmica e o estudo do equilíbrio químico. Agora, veremos que também fornece a base da descrição do equilíbrio de fases[1]. Por simplicidade, a análise será restrita somente a equilíbrios de fase em sistemas simples, isto é, de apenas um componente. Os sistemas de mais de um componente serão considerados posteriormente.

POTENCIAL QUÍMICO

A grandeza fundamental para a descrição do equilíbrio de fases é o *potencial químico* μ, o qual se relaciona com o equilíbrio químico da mesma maneira que a temperatura se relaciona com o equilíbrio térmico e a pressão com o equilíbrio mecânico.

Quando dois corpos estão em contato, o calor flui espontaneamente do corpo mais quente (maior temperatura) para o corpo mais frio (menor temperatura). Se os dois corpos estão em equilíbrio térmico entre si, a temperatura em ambos será a mesma. Se a pressão em dois compartimentos separados por uma parede móvel for diferente, a parede irá se mover em direção ao compartimento de menor pressão. O equilíbrio mecânico será atingido quando houver igualdade de pressões. Do mesmo modo, o equilíbrio químico entre as fases é caracterizado pela igualdade do potencial químico e a desigualdade de potencial químico implica um desequilíbrio químico. Se duas fases do mesmo material – por exemplo, um cubo de gelo em contato com água líquida – encontram-se em contato mútuo, haverá passagem de matéria (uma transformação de uma fase em outra) da fase onde o potencial químico for maior para a fase onde o potencial químico for menor. A Figura 3.1 ilustra tais semelhanças entre estas três facetas do equilíbrio –, o mecânico, o térmico e o equilíbrio químico.

O potencial químico está, portanto, relacionado ao equilíbrio químico de modo análogo à relação entre temperatura e equilíbrio térmico e entre pressão e equilíbrio mecânico. *Pressão, temperatura e potencial químico* são as propriedades intensivas que controlam os equilíbrios mecânico, térmico e químico, respectivamente, ou, dito de

[1] Fase é um subsistema homogêneo: gelo e água é um sistema de duas fases (também dito bifásico): uma fase líquida e uma fase sólida (gelo). Uma solução saturada de NaCl em água contendo cristais precipitados terá duas fases: uma líquida – a solução – e uma sólida – o NaCl depositado.

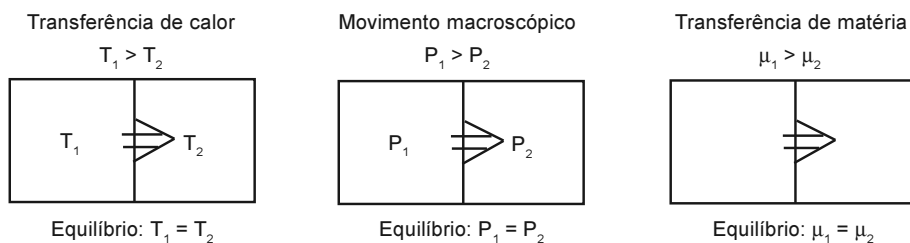



Figura 3.1 Equilíbrio mecânico, térmico e químico.

outra forma, são as *propriedades intensivas que controlam os movimentos macroscópicos, as transferências de calor ou as transferências de matéria*, respectivamente.

Para uma substância pura, o potencial químico é definido simplesmente como a energia livre molar de Gibbs:

$$\mu = \overline{G} = \frac{G}{n} \quad \Rightarrow \quad G = n\mu \qquad (3.1).$$

É possível mostrar que o potencial químico neste caso expressa a variação na energia livre de Gibbs, causada pela adição de um mol da substância ao sistema, em um processo a temperatura e a pressão constantes.

É fácil ver que esta definição está de acordo com a interpretação do potencial químico como fator de ação que controla as transferências de matéria. Consideremos, por exemplo, uma transferência de Δn móis de substância do compartimento (1) para o compartimento (2) na Figura 3.1.

As variações de energia livre de Gibbs a temperatura e a pressão constantes nos compartimentos seriam, respectivamente:

$$\Delta G_1 = -\mu_1 \Delta n \qquad \Delta G_2 = \mu_2 \Delta n$$

O sinal negativo em ΔG_1 deve-se ao fato de que a variação do número de móis é negativa (transferência do compartimento 1 ao 2). A variação total de energia livre do sistema deve ser portanto:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -\mu_1 \Delta n + \mu_2 \Delta n = \Delta n(\mu_2 - \mu_1)$$

Para que tal transferência seja espontânea, ΔG deve ser negativo. Isto somente será possível quando $\mu_2 < \mu_1$, ou seja, uma *transferência do compartimento onde o potencial químico é maior para o compartimento onde o potencial químico é menor*. O equilíbrio químico, neste caso, seria atingido se os potenciais químicos fossem iguais, pois $\mu_2 = \mu_1$ implica $\Delta G = 0$. Resumindo:

$$\mu_1 > \mu_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta G < 0 \quad \Rightarrow \quad (1) \rightarrow (2)$$
$$\mu_1 < \mu_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta G > 0 \quad \Rightarrow \quad (1) \leftarrow (2)$$
$$\mu_1 = \mu_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta G = 0 \quad \Rightarrow \quad (1) \leftrightarrow (2)$$

Sendo uma expressão da energia livre molar, o potencial químico também pode ser expresso em função da entalpia e da entropia molares:

$$\mu = \overline{H} - T\overline{S} \qquad (3.2).$$

Para uma mistura de substâncias, é possível mostrar que o conteúdo de energia livre do sistema depende do potencial químico de cada componente:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad (3.3).$$

Ou seja, para uma mistura binária formada apenas pelos componentes A e B, a energia livre total será expressa por:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

O potencial químico μ_i de uma substância em uma mistura mede a variação de energia livre do sistema devida à adição de 1 mol da substância ao sistema, a temperatura, a pressão e a composição constantes[2].

O potencial químico é uma propriedade intensiva de importância central na descrição de reações químicas, equilíbrios de fase em sistemas puros e em sistemas heterogêneos. Assim, por exemplo, em um sistema composto de várias espécies, distribuídas em várias fases, o equilíbrio químico pode ser expresso pela igualdade dos potenciais químicos de cada espécie nas diferentes fases nas quais a espécie encontra-se presente.

O potencial químico depende da temperatura, pressão, natureza da substância e, no caso de uma mistura, da composição, ou seja, das concentrações de cada componente da mistura. Consideremos primeiramente o caso mais simples de um gás ideal. Pode-se mostrar que o potencial químico de um gás ideal é dado por:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \qquad (3.4),$$

onde μ^0(T) representa o potencial químico do gás ideal nas condições padrão (a 1 bar, aproximadamente 1 atm) e na temperatura considerada, ou seja, em um estado padrão dependente da temperatura. P^0 é a pressão padrão (= 1 bar).

EM DETALHE

Massa ou número de móis como variável termodinâmica

Até agora consideramos apenas sistemas fechados, onde as transformações eram movidas por alterações na pressão ou temperatura. Agora, vamos introduzir as transformações onde a alteração do número de móis cumpre um papel fundamental. As expressões das diferenciais totais da energia interna, entalpia e energia livre passam a ser:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \mathrm{d}n$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} \mathrm{d}n$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \mathrm{d}n$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} \mathrm{d}n$$

[2] Na definição de potencial químico para uma mistura ou solução, devemos sempre especificar a composição, isto é, todas as concentrações das espécie, pois o potencial químico mede a variação de energia livre causada pela adição de um componente, mantidas constantes pressão, temperatura e composição.

A mais importante destas relações é a da energia livre de Gibbs. A derivada da energia livre de Gibbs em relação ao número de móis, a temperatura e a pressão constantes, é a própria energia livre de Gibbs molar para uma substância pura, cujo nome é potencial químico.

$$\mu = \overline{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

O potencial químico é definido como a variação de energia livre causada pela adição de um componente ao sistema, considerando variações infinitesimais na composição do mesmo. Por exemplo, considerando uma quantidade imensa de uma solução qualquer, de modo que a adição não modifique a concentração de soluto ou, então, considerando uma adição de uma pequena quantidade da substância em questão e depois calculando o efeito proporcional da adição de um mol. A relação da energia livre de Gibbs pode ser então escrita:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}n$$

Considerando a temperatura e a pressão constantes, o potencial químico surge como um fator de transferência de matéria e de mudanças químicas, como fica claro examinando o caso da transferência de matéria em uma mudança de fase. É possível quantificar o efeito da pressão e temperatura no potencial químico e assim quantificar a dependência da reatividade química. Sendo o potencial químico de uma substância pura a energia livre de Gibbs molar, podemos escrever:

$$\mathrm{d}\mu = -\overline{S}\mathrm{d}T + \overline{V}\mathrm{d}P$$

De modo similar à energia livre, a variação do potencial químico com a temperatura à pressão constante é dada pelo negativo da entropia:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\overline{S}$$

Isto implica que o potencial químico sempre decresce com a temperatura. As conseqüências disto serão analisadas na próxima seção.

Particularmente importante é o cálculo da influência da pressão sobre o potencial químico, à temperatura constante. A uma temperatura fixa, o potencial químico aumenta com a pressão. O cálculo do potencial químico em função da pressão é expresso por:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \overline{V} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}\mu_T = \overline{V}\mathrm{d}P \quad \Rightarrow \quad \mu_2 - \mu_1 = \int_{P_1}^{P_2} \overline{V}\mathrm{d}P$$

Para resolvermos a integral temos que saber a dependência entre o volume e a pressão. Para um gás ideal, a fórmula torna-se fácil de resolver. Integrando-se desde a pressão-padrão até a pressão P em questão, podemos deduzir a fórmula para o cálculo do potencial químico em função da temperatura.

$$\mu - \mu^0 = \int_{P^0}^{P} \overline{V}\mathrm{d}P = \int_{P^0}^{P} \frac{RT}{P}\mathrm{d}P = RT\ln\frac{P}{P^0}$$

Para sólidos e líquidos, o volume molar é bastante pequeno e, desde que a variação de pressão não seja muito grande, a integral terá um valor bastante pequeno, o que significa que o potencial químico de um sólido ou líquido pouco varia com a pressão e seu valor é praticamente idêntico ao potencial químico da substância nas condições padrão.

POTENCIAL QUÍMICO E O EQUILÍBRIO DE FASES

A experiência do dia-a-dia mostra que, abaixo de 0 °C, o congelamento da água é espontâneo: água líquida em contato com gelo tende a congelar completamente. O potencial químico da água líquida é, portanto, maior que o potencial químico da água sólida (gelo). A exatamente 0 °C, o congelamento e a fusão são processos que ocorrem em equilíbrio: os potenciais químicos da água líquida e sólida são iguais. Acima de 0 °C a fusão é espontânea e, portanto, o potencial químico da fase sólida da água é maior que o potencial químico da fase líquida.

O que controla a transformação de fase é o valor do potencial químico da substância considerada em cada fase. *A transformação sempre se processa no sentido da conversão da substância da fase em que ela apresenta maior para a de menor potencial químico. A fase onde o potencial químico é menor é também dita a mais estável.* Quando o potencial químico for igual em ambas as fases, há conversão nos dois sentidos, ou seja, há uma situação de equilíbrio.

O potencial químico de uma substância varia com a temperatura. Ademais, a dependência do potencial químico com a temperatura depende do estado de agregação, de modo que para cada temperatura existirá uma fase mais estável. É possível mostrar que, em um gráfico que representa o potencial químico em função da temperatura, a pressão constante (Figura 3.2), a inclinação da curva resultante é dada pelo negativo da entropia. Como a entropia de qualquer substância, em qualquer estado de agregação, é sempre uma quantidade positiva, segue que *o potencial químico sempre diminui com a temperatura.* Além disso, *a entropia molar de uma substância no estado gasoso é sempre muito maior que a entropia da mesma no estado líquido, que, por sua vez, é maior que a entropia da substância enquanto no estado sólido,* o que pode ser escrito sinteticamente:

$$\overline{S_g} >> \overline{S_l} > \overline{S_s} \qquad (3.5)$$

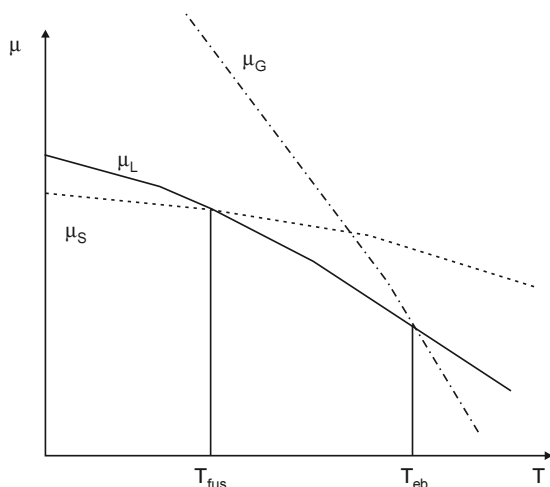



Figura 3.2 Potencial químico de uma substância nas fases sólida, líquida e gasosa, em função da temperatura, a uma pressão constante

Daí resulta que a inclinação da curva que descreve a variação do potencial químico com a temperatura tem uma inclinação negativa maior para a substância no estado gasoso, sendo a inclinação menor para o líquido e para o sólido, como se pode ver na Figura 3.2.

Um diagrama deste tipo pode ser interpretado da seguinte maneira: a transformação sempre segue do maior para o menor potencial químico. A uma temperatura suficientemente baixa (representada por T_1), o potencial químico mais elevado é o do gás, seguido pelo do líquido, sendo a fase sólida aquela com o menor potencial químico e, portanto a fase mais estável. Na temperatura de fusão, as fases líquida e sólida apresen-

tam o mesmo potencial químico. Acima da temperatura de fusão e até a temperatura de ebulição, a fase líquida é a mais estável. Na temperatura de ebulição, a curva do potencial químico do gás corta a curva do potencial químico do líquido. Nessa temperatura, líquido e gás possuem o mesmo potencial químico, de modo que há um equilíbrio. Acima dessa temperatura a fase mais estável é a fase gasosa.

Não devemos, contudo, confundir a informação a respeito da estabilidade da fase com a certeza a respeito da sua existência ou predominância, em uma situação qualquer. Se é verdade que a análise do potencial químico em função da temperatura nos informa que, abaixo de T_{fus}, o sólido deve ser a fase mais estável (pois possui o menor potencial químico), também é verdade que é possível encontrar substâncias no estado líquido, mesmo abaixo da sua temperatura de congelamento[3]. Ou seja, embora valendo $\mu_L > \mu_S$, encontramos a substância como um líquido. A situação não é de equilíbrio, e o líquido não pode ser dito uma fase "estável", mas se diz, neste caso, que o líquido é uma fase "metaestável" (ou que o sistema se encontra num "*estado metaestável*"). É fácil ver que esta situação não corresponde ao equilíbrio, pois se perturbarmos o sistema (por exemplo, pela adição de um cristal da substância), o líquido irá se converter imediatamente no sólido, de modo irreversível.

Um determinado estado de agregação de uma substância é estável em determinadas condições; portanto, quando possuir o menor potencial químico dentre todos os estados de agregação possíveis, nestas condições. Se, nestas mesmas condições, pudermos encontrar a substância em um estado de agregação diferente do esperado, podemos dizer que este outro estado é *metaestável* e que tenderá a se converter no estado mais estável.[4]

DIAGRAMAS DE FASE

A grande utilidade do tipo de diagrama mostrado na Figura 3.2 é permitir a identificação da fase mais estável a cada temperatura. Este diagrama refere-se, contudo, a uma condição de pressão constante, especificada. Alterando-se a pressão, as curvas também irão se alterar, de modo que para cada temperatura e pressão teremos que calcular qual fase possui o menor potencial químico, isto é, qual fase é a mais estável. Uma representação gráfica tridimensional do potencial químico de duas fases em função da temperatura e da pressão é mostrada na Figura 3.3. Nessa figura podemos reconhecer os valores de pressão e temperatura, onde uma fase ou a outra é mais estável, bem como os valores correspondentes a regiões de equilíbrio entre as duas fases.

Figura 3.3 Potencial químico de duas fases de uma substância, em função da temperatura e pressão.

A projeção em duas dimensões de um diagrama do tipo da Figura 3.3, construído a partir de uma coleção de vários diagramas do

[3] Como todos os apreciadores de cerveja certamente já sabem.

[4] Embora nada se possa dizer a respeito da velocidade desta conversão.

potencial químico em função da temperatura permite-nos identificar a fase mais estável para cada valor de pressão e temperatura, sendo denominado o diagrama de fases.

Em *um diagrama de fases podemos identificar a quais condições de temperatura e pressão a fase sólida ou a líquida ou a gasosa são as mais estáveis, bem como identificar a quais condições de temperatura e pressão ocorre o equilíbrio de fases.* Embora qualitativamente muito semelhantes, os diagramas de fases de diferentes substâncias podem ser quantitativamente muito diferentes entre si. A Figura 3.4 mostra um diagrama de fases típico.

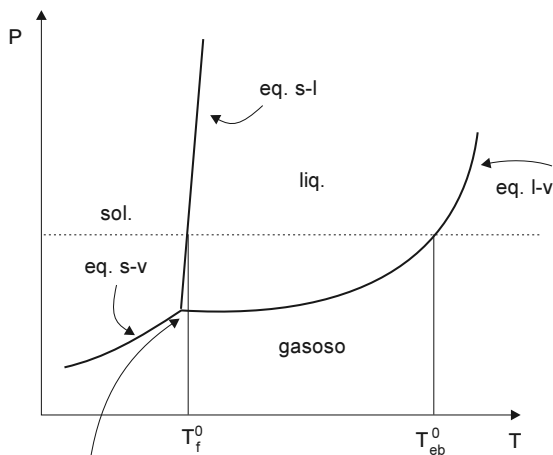



Figura 3.4 Diagrama de fases (esquemático).

Neste diagrama é importante a identificação: a) das *regiões monofásicas* (onde uma fase é estável) correspondentes ao sólido, ao líquido e ao gás; b) as *curvas bifásicas* (onde duas fases são igualmente estáveis) de equilíbrio de fases; c) o *ponto triplo*, onde três fases – sólida, líquida e gás – coexistem e d) o *ponto crítico*, o extremo da curva de equilíbrio líquido-vapor, ou seja, a temperatura máxima na qual um líquido pode existir. Também podemos identificar em um diagrama de fases as temperaturas normais de fusão e ebulição. Estas são as temperaturas nas quais o equilíbrio sólido-líquido (no caso da fusão) ou o equilíbrio líquido-vapor (no caso da ebulição) cruzam a linha de pressão = 1atm.

Nas curvas de equilíbrio entre fases, não podemos variar isoladamente (de modo independente) pressão e temperatura. Variando-se a pressão à qual está submetido um sistema em equilíbrio, teremos automaticamente que variar a temperatura em uma proporção bem definida para que o equilíbrio persista. Para o ponto triplo não podemos variar nem a pressão nem a temperatura: o ponto triplo de uma substância dá-se em condições bem definidas de temperatura e pressão e é chamado, portanto, de um ponto invariante. Embora o ponto de fusão da água seja usado como um dos dois pontos fixos da escala Celsius (o outro ponto fixo é o ponto de ebulição da água), a escala Kelvin utiliza apenas um ponto fixo na sua definição, precisamente o ponto triplo da água (T = 273,16 K).

É possível mostrar que *a inclinação das curvas de equilíbrio entre fases*[5] *correspondem ao quociente entre a variação de entropia associada à mudança de fase e a variação do volume associada à mudança de fases* (inclinação = $\Delta S/\Delta V$).

EM DETALHE

Interdependência da pressão e da temperatura nos equilíbrios de fase.

É possível mostrar, por meio da regra das fases (vide Capítulo 6) que, em uma situação de equilíbrio entre duas fases de uma substância pura, somente há um grau de liberdade, ou

[5] Que mostram o quanto varia a pressão do sistema onde há o equilíbrio de fases quando se varia a sua temperatura.

seja, apenas uma variável que pode ser alterada. Isto significa que, por exemplo, fixando-se a temperatura no equilíbrio de fases a pressão fica fixa ou vice-versa ou, expresso de outra foram, variando-se a temperatura, a variação da pressão fica automaticamente atrelada à variação da temperatura. Há uma dependência entre a pressão e a temperatura. Por isto as regiões, no diagrama de fases, que indicam equilíbrio entre duas fases são curvas ou retas e não superfícies, como as regiões que indicam onde uma fase apenas é estável. Para se determinar a dependência funcional entre pressão e temperatura, parte-se da formulação do equilíbrio como igualdade dos potenciais químicos e da expressão diferencial do equilíbrio químico.

Se duas fases (α) e (β) estão em equilíbrio entre si e permanecem em equilíbrio mesmo após uma pequena mudança nas condições de temperatura e pressão:

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \quad e \quad \mu^{(\alpha)} + \mathrm{d}\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} + \mathrm{d}\mu^{(\beta)}$$

Portanto:

$$\mathrm{d}\mu^{(\alpha)} = \mathrm{d}\mu^{(\beta)}$$

Mas como

$$\mathrm{d}\mu = -\overline{S}\mathrm{d}T + \overline{V}\mathrm{d}P$$

Segue-se que

$$-\overline{S}^{(\alpha)}\mathrm{d}T + \overline{V}^{(\alpha)}\mathrm{d}P = -\overline{S}^{(\beta)}\mathrm{d}T + \overline{V}^{(\beta)}\mathrm{d}P$$

Ou rearranjando-se os termos:

$$\left(\overline{V}^{(\alpha)} - \overline{V}^{(\beta)}\right)\mathrm{d}P = \left(\overline{S}^{(\alpha)} - \overline{S}^{(\beta)}\right)\mathrm{d}T \quad \Leftrightarrow \quad \Delta V\mathrm{d}P = \Delta S\mathrm{d}T$$

Os "desníveis" entre os volumes molares e as entropias molares das fases (α) e (β) são respectivamente denominados de *volume de mudança de fase* ΔV e de *entropia de mudança de fase* ΔS. Teremos, portanto:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Esta é uma equação que descreve a variação da pressão com a temperatura no equilíbrio de fases e é conhecida como equação de Clapeyron. Se tivermos um equilíbrio sólido-líquido, o quociente será aproximadamente constante e terá valor elevado, pois ΔV é muito pequeno. A equação representará, pois, em um diagrama Pressão *versus* Temperatura, uma curva praticamente reta, quase vertical.

EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

O equilíbrio sólido-líquido corresponde à linha que separa a região onde a fase mais estável é a fase sólida daquela onde a fase mais estável é a fase líquida. Os pontos situados nessa curva correspondem a temperaturas e pressões nas quais as fases sólida e líquida encontram-se em equilíbrio. Se a pressão corresponder à pressão externa, teremos a temperatura de fusão. Se a pressão externa for igual a 1 atm, esta temperatura será a *temperatura normal de fusão*. Pode-se mostrar que a inclinação da curva sólido-líquido, isto é, a taxa de variação da pressão com a temperatura, pode ser calculada por meio do quociente entre a entropia de fusão e a variação do volume que acompanha o processo de fusão.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \cong \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} \qquad (3.6).$$

Para um caso típico, quando ΔS_{fus} = 16 J/mol K e ΔV_{fus} = 0,004 L/mol (4×10^{-6} m^3/mol)[6], teremos uma inclinação de 4×10^6 Pa/K (≈ 40 atm/K), ou seja, para cada grau de elevação de temperatura, a pressão correspondente do equilíbrio sólido-líquido se elevará em aproximadamente 40 atm. Expresso de outra forma: é preciso uma pressão aplicada de aproximadamente 40 atm para se elevar a temperatura do equilíbrio sólido-líquido em 1 grau. Isto mostra que *a inclinação é bastante grande, sendo que a curva é quase vertical.* Uma conseqüência prática deste fato é que a temperatura de fusão de uma substância pura praticamente não varia com a pressão e por isto pode ser usada como um indicador na análise química de substâncias. Uma substância pura sempre funde ou congela a uma temperatura fixa, característica da substância. Se a temperatura for diferente, ou se ela não se mantiver constante durante a fusão ou o congelamento, é um indício de impureza da substância.

A entropia do líquido é sempre maior que a entropia do sólido, de modo que $\Delta S_{fus} > 0$. Para a maioria das substâncias, a densidade do líquido é menor que a do sólido, de modo que $\Delta V_{fus} > 0$, ou seja, há uma expansão quando a substância funde. Para qualquer substância que *expande ao fundir*, a inclinação da curva líquido vapor é positiva: aumento de temperatura leva a um aumento de pressão.

Figura 3.5 Diagrama de fases da água. O grau de inclinação da curva sólido-líquido foi acentuado para fins didáticos.

Para algumas substâncias como a água[7], porém, a densidade do líquido é maior que a do sólido, de modo que o volume molar do líquido é menor que o volume molar do sólido, o que resulta uma variação negativa de volume ($\Delta V_{fus} < 0$), ou seja, há uma contração quando a substância funde. Neste caso, a inclinação da curva de equilíbrio sólido-líquido será negativa (ou seja, a curva está inclinada para a esquerda), conforme mostrado na Figura 3.5, para o diagrama de fases da água. O ponto triplo da água localiza-se a 273,16 K (0,01 °C) e 6×10^{-3} atm de pressão.

Se a pressão do sistema for igual à pressão externa, a curva de equilíbrio sólido-líquido pode ser interpretada como a expressão da dependência da temperatura de fusão com a pressão externa aplicada. Uma variação ΔP na pressão terá como conseqüência uma variação ΔT na temperatura, que pode ser calculada por:

[6] Estes são valores próximos aos que ocorrem usualmente.

[7] Além da água, apenas poucas substâncias como bismuto, antimônio, silício, germânio e estanho contraem-se ao fundir. Trata-se de substâncias cuja forma sólida apresenta uma estrutura cristalina tetraedricamente coordenada, bastante “aberta”.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T}=\frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} \quad e \quad \Delta S_{fus}=\frac{\Delta H_{fis}}{T_{fus}} \quad \Rightarrow \quad \Delta T = T_{fus}\Delta P\frac{\Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}} \qquad (3.7)$$

De acordo com o sinal de ΔV_{fus}, ΔT pode ser positivo (um aumento de pressão irá aumentar a temperatura de fusão) ou negativo (um aumento de pressão irá diminuir a temperatura de fusão).

Uma conseqüência bastante importante das propriedades anômalas da água é que um aumento de pressão leva a uma diminuição da temperatura de congelamento. Este fato, somado à baixa densidade e à baixa condutividade térmica do gelo, é essencial à vida em sistemas como os lagos em regiões de clima frio, pois se o aumento de pressão aumentasse a temperatura de congelamento (ou mesmo se esta permanecesse constante), ou se o gelo fosse mais denso que a água líquida, os lagos poderiam congelar inteiramente.

EXEMPLO 3.1

Influência da pressão sobre o ponto de congelamento/fusão

A densidade do gelo é de 0,92 g/mL e a da água líquida, 1,00 g/mL. Sabendo-se que a entalpia de fusão do gelo é de 6,009 kJ/mol, calcule o ponto de fusão do gelo devido a uma aplicação de uma pressão adicional de 100 atm.

Algumas transformações de unidade são necessárias para a resolução deste problema. O mais cômodo, como a entalpia está em Joules, será utilizar o SI e passar a pressão para Pascal e o volume para metros cúbicos.

ΔP = 100 atm = $1{,}01325 \times 10^7$ Pa.

$$\overline{V}_{sól}=\frac{m}{\rho}=\frac{18g/\text{mol}}{0{,}92g/\text{mL}}=19{,}56\ \text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}=19{,}565\times10^{-6}\,\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta V = -1{,}565\times10^{-6}\,\text{m}^3\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{V}_{liq}=\frac{m}{\rho}=\frac{18g/\text{mol}}{1{,}00g/\text{mL}}=18\ \text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}=18\times10^{-6}\,\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

Após as conversões de unidade, precisamos apenas substituir os valores na fórmula, levando em conta que 1 J = 1 Pa × 1 m^3.

$$\Delta T = T_{fus}\Delta P\frac{\Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}} = 273{,}15K\times1{,}01325\times10^7\,\text{Pa}\times\frac{-1{,}565\times10^{-6}\,\text{m}^3\text{mol}^{-1}}{6009\text{Jmol}^{-1}} = -0{,}72K$$

Ou seja, a aplicação de uma pressão de 100 atm terá por conseqüência a redução da temperatura de congelamento da água a –0,72 °C.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O equilíbrio líquido-vapor (também dito líquido-gás) corresponde à linha que separa a fase líquida da gasosa. A curva do equilíbrio líquido-vapor começa no ponto triplo e termina no ponto crítico. A inclinação desta curva pode ser calculada, a cada pressão e temperatura, por:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S_{vap}}{\Delta V_{vap}} = \frac{\overline{S_g} - \overline{S_l}}{\overline{V_g} - \overline{V_l}} \qquad (3.8).$$

ΔS_{vap} e ΔV_{vap} são, ambos, sempre positivos, pois $\overline{S}_g > \overline{S}_l$ e $\overline{V}_g >> \overline{V}_l$. A variação de volume é sempre extremamente grande, de modo que a inclinação dessa curva, quando comparada, por exemplo, à curva do equilíbrio sólido-líquido, é muito menor. Valores típicos da ordem de 80 J/mol K para ΔS_{vap} e 20 l/mol (0,02 m³/mol) para ΔV_{vap} resultam em uma inclinação de 4000 Pa/K (≈ 0,04 atm/K). Ou seja, seria suficiente uma pequena elevação da pressão, cerca de 4 centésimos de atmosfera, para elevar a temperatura do equilíbrio líquido-vapor em 1 Kelvin. Isto mostra que a temperatura de ebulição, ao contrário da temperatura de fusão, é pouco confiável para a análise química, uma vez que varia muito com a pressão. Como as entropias molares e os volumes molares (em especial o volume molar do vapor) variam com a temperatura, a inclinação não é constante e a curva líquido-vapor possui uma curvatura acentuada.

Se considerarmos um recipiente *fechado* evacuado no qual tenha sido colocada uma quantidade suficiente de líquido de modo que parte do líquido evapore, mas uma parte da substância permaneça no estado líquido, teremos, após um certo tempo, uma situação de equilíbrio líquido-vapor caracterizada por uma pressão constante, no interior do recipiente.

Esta situação está esquematizada na Figura 3.6.

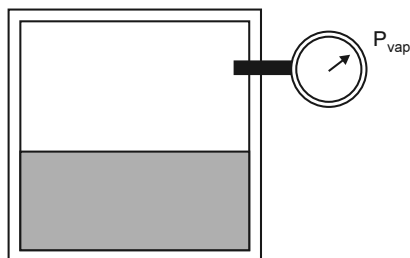



Figura 3.6 Pressão de vapor de um líquido.

Esta pressão exercida pelo vapor da substância, denominada *pressão de vapor,* é característica de cada substância e depende apenas da natureza da substância e da temperatura. A curva de equilíbrio líquido-vapor do diagrama de fases de uma substância também pode ser interpretada como a curva que relaciona a pressão de vapor de uma dada substância com a temperatura. A pressão de vapor sempre aumenta com a temperatura.

Se considerarmos agora um recipiente *aberto*, inicialmente um equilíbrio entre líquido e vapor, também irá se estabelecer, mas desta vez parte do vapor sairá do sistema, "rompendo" o equilíbrio e parte do líquido irá se converter em vapor, restabelecendo o equilíbrio, em um processo conhecido como *evaporação*. O líquido neste caso estará submetido a uma pressão igual à soma da pressão de vapor do próprio líquido com a pressão do ar residual. A soma de ambos deve ser igual à pressão atmosférica externa. À medida que a temperatura aumenta, a pressão de vapor do líquido aumenta e, portanto, a pressão do ar residual diminui às custas deste aumento, uma vez que a soma de ambas – à pressão externa – é constante. Quando a pressão de vapor for igual à pressão externa, a pressão do ar residual será nula e teremos a *ebulição* do líquido, em um processo em equilíbrio. Caso esta pressão externa seja de 1 atm, a temperatura onde isto ocorre é chamada de *temperatura normal de ebulição*.

As curvas do equilíbrio líquido-vapor podem então ser igualmente interpretadas como curvas da pressão de vapor em função da temperatura ou da temperatura de ebulição em função da pressão externa. A Figura 3.7 mostra esquematicamente o equilíbrio líquido-vapor de substâncias de diferente volatilidade. As substâncias vo-

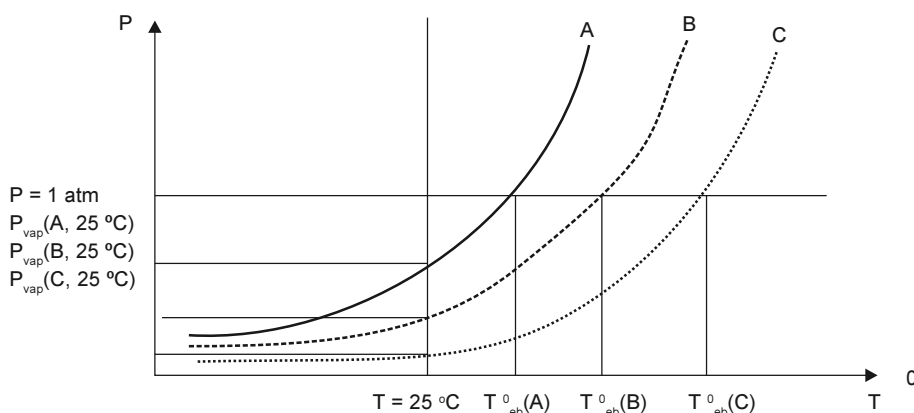



Figura 3.7 Pressão de vapor em função da temperatura.

láteis possuem pressão de vapor elevada e, como conseqüência, baixa temperatura de ebulição.

Com base na relação entre entropia de vaporização e entalpia de vaporização ($\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap} / T_{eb}$) e considerando que a variação de volume de vaporização é praticamente igual ao volume do gás ($\Delta V_{vap} = V_g - V_l \approx V_g$), é possível deduzir uma relação entre a pressão de vapor de uma substância e a temperatura, a chamada *equação de Clausius-Clapeyron*.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (3.9).$$

Eventualmente pode-se encontrar esta equação na forma onde os termos da temperatura são colocados em um denominador comum:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = +\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right) \qquad (3.10).$$

Esta equação, tanto na forma 3.9 quanto na 3.10, permite-nos calcular a pressão de vapor P_2 de uma substância a uma temperatura T_2, conhecendo-se a pressão de vapor na temperatura T_1, bem como considerar P_1 e P_2 como duas pressões externas diferentes e calcular a variação da temperatura de ebulição em função da pressão externa. Também é possível, mediante o conhecimento das pressões de vapor a duas temperaturas diferentes, calcular a entalpia de vaporização da substância.

A equação de Clausius-Clapeyron pode também ser escrita como:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + k \qquad (3.11).$$

Esta forma mostra claramente a dependência da pressão de vapor em relação à entalpia de vaporização e permite o seu cálculo com base no conhecimento da pressão de vapor em várias temperaturas. Este cálculo é mais preciso do que aquele baseado apenas em duas temperaturas e pressões (Equações 3.9 e 3.10). No caso da Equa-

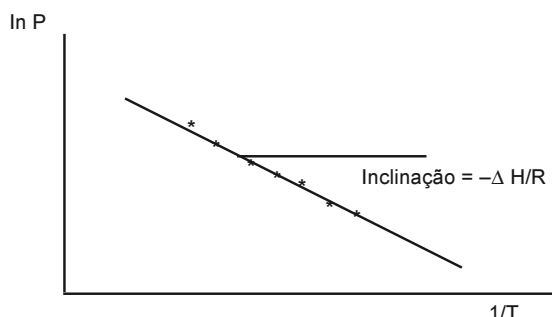



Figura 3.8 Relação entre pressão de vapor e temperatura.

ção 3.11, o melhor é considerar um gráfico onde se colocam dados experimentais de pressão de vapor em diferentes temperaturas. Um gráfico do logaritmo natural da pressão de vapor *versus* o inverso da temperatura fornecerá uma linha reta com inclinação negativa igual a $-\Delta H_{vap}/R$ (Figura 3.8).

O conhecimento da entalpia de vaporização, seja por meio da aplicação da fórmula, seja graficamente, permite-nos calcular a pressão de vapor de um líquido em qualquer temperatura, bem como estimar a qual temperatura o líquido atingirá uma pressão preestabelecida. Por exemplo, é possível, mediante este tipo de cálculo, estimar a temperatura de ebulição de um líquido.

Quando a temperatura de ebulição de um líquido for medida em uma pressão externa próxima a 1 atm, podemos fazer uma correção linear para calcular a temperatura-padrão de ebulição do líquido (ou seja, a temperatura na qual haveria ebulição se a pressão externa fosse de 1 atm). A regra, chamada *regra de Crafts*, pode ser deduzida da equação de Clausius-Clapeyron e é:

$$\Delta T_{eb} = cT_{eb}(760 - P_{ext}) \qquad (3.12).$$

A Tabela 3.1 mostra a entalpia de vaporização, temperatura de ebulição e entropia de vaporização para algumas substâncias.

Como pode ser visto na Tabela 3.1, para um grande número de substâncias a entropia molar de vaporização nas condições normais tem um valor em torno de 21 cal K^{-1} mol^{-1} (≈ 88 J $K^{-1}mol^{-1}$).

$$\Delta S^o_{vap} = \frac{\Delta H^o_{vap}}{T^o_{eb}} \approx 88\text{J/K} \qquad (3.13).$$

Esta constatação empírica recebe o nome de *regra de Trouton*, e as substâncias que obedecem a esta regra, normalmente líquidos apolares ou fracamente polares, com massa molecular em torno de 100 g mol^{-1} e temperatura de ebulição moderada,

TABELA 3.1 Parâmetros de vaporização de algumas substâncias

Substância	$\Delta\bar{H}_{vap}$ (cal mol^{-1})	t^o_{eb} (°C)	$\Delta\bar{H}_{vap}/T^o_{eb}$ (cal $mol^{-1}K^{-1}$)
H_2	216	-252,7	10,6
CH_3COOH	5830	118,2	14,9
$(C_2H_5)_2O$	6210	34,6	20,2
C_6H_{12}	7190	80,7	20,3
CCl_4	7170	76,7	20,5
C_6H_6	7353	80,1	20,8
$CHCl_3$	7050	61,5	21,0
CH_3OH	8430	64,7	24,9
H_2O	9717	100,0	26,0
C_2H_5OH	9220	78,5	26,2

Fonte: Luiz Pilla, Físico-Química, v. II. p. 466.

são ditos *líquidos normais*. Embora seja uma regra estritamente empírica, podemos interpretá-la como expressando o fato de que a entropia de vaporização depende essencialmente da desordem promovida pelo acréscimo de um determinado número de partículas à fase gasosa e não da natureza destas partículas.

Se $\Delta S^0_{vap} = 88$ J K^{-1}mol^{-1}, logo $\Delta S^0_{vap}/R = 10{,}6$. Considerando $P_1 = 1$atm, $T_1 = T_{eb}$ e a temperatura e a pressão de interesse $T_2 = T$ e $P_2 = P$, respectivamente, teremos, para a equação de Clausius-Clapeyron (eq. 3.9):

$$\ln\frac{P}{1\text{atm}} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}}\right) \qquad (3.14).$$

Substituindo na expressão acima $\Delta H_{vap} = T_{eb} \times \Delta S_{vap}$:

$$\ln P(\text{atm}) = -\frac{T_{eb} \times \Delta S_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}}\right)$$

Considerando que para um líquido normal $\Delta S^0_{vap}/R = 10{,}6$ e multiplicando os termos no interior dos parênteses teremos:

$$\ln P(\text{atm}) = -10{,}6 \times \left(\frac{T_{eb}}{T} - \frac{T_{eb}}{T_{eb}}\right)$$

Teremos, então, de modo bastante compacto:

$$\ln P = 10{,}6 \times \left(1 - \frac{T_{eb}}{T}\right) \qquad (3.15).$$

Uma expressão equivalente, também encontrada em alguns livros, é a seguinte:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + 10{,}6 \qquad (3.16).$$

Essas duas expressões servem para calcular a pressão a uma dada temperatura ou então para estimar a temperatura de ebulição, mas *somente são aplicáveis a líquidos normais*. Servem, também, como uma primeira estimativa caso não haja dados experimentais suficientes. É bom lembrar que a pressão nessa fórmula deve ser expressa em atmosferas.

EXEMPLO 3.2

Cálculos de pressão de vapor

A 26,1 °C a pressão de vapor do benzeno é de 100 mmHg e a 60,6 °C, é de 400 mmHg. Calcule a entalpia molar de vaporização do benzeno e estime a sua temperatura normal de ebulição.

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln\frac{400\,\text{mmHg}}{100\,\text{mmHg}} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{333{,}75} - \frac{1}{299{,}25}\right)$$

$$\ln 4 = -\frac{\Delta \overline{H}_{vap}}{R} \times \left(-3{,}454 \times 10^{-4}\right) \Rightarrow \Delta \overline{H}_{vap} = 33{,}37\text{kJmol}^{-1}$$

(Obs: O valor experimental é de 30,8 kJ mol^{-1}.)

Para se estimar a temperatura de ebulição a partir dos dados, temos que considerar a entalpia de vaporização recém-calculada e calcular a temperatura T_2 na qual P_2 = 760 mmHg. Como par de referência (T_1, P_1), podemos pegar qualquer um dos pares de dados acima.

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln\frac{760\,\text{mmHg}}{100\,\text{mmHg}} = -\frac{33366}{8{,}314}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{299{,}25}\right)$$

$$\ln 7{,}6 = -4013{,}2\times\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{299{,}25}\right) \Rightarrow T_2 = 352{,}57K = 79{,}4\,^\circ C$$

(Obs: O valor experimental é de 80,1 °C.)

EXEMPLO 3.3

Equação de Trouton

Sabendo-se que a pressão de vapor do benzeno, a 60,6 °C, é de 400 mmHg, utilize a regra de Trouton para estimar a temperatura de ebulição do benzeno e compare com o exercício anterior.

$$\ln P = 10{,}6\left(1-\frac{T_{eb}}{T}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{400}{760}\right) = 10{,}6\times\left(1-\frac{T_{eb}}{333{,}75}\right) \Rightarrow T_{eb} = 354{,}02K = 80{,}9\,^\circ C$$

Ambos os métodos oferecem excelentes estimativas para a temperatura de ebulição. Caso, porém, estimássemos a temperatura de ebulição de líquidos polares utilizando a regra de Trouton, o erro poderia ser grande.

EM DETALHE

Equação de Clausius-Clapeyron

A equação fundamental do equilíbrio de fases é a equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

que descreve a variação da pressão com a temperatura no equilíbrio de fases. Para equilíbrios envolvendo uma fase gasosa (líquido-gás ou sólido-gás) $\Delta V \cong V_{gás}$, o que leva à dedução de uma fórmula capaz de predizer a pressão de vapor em função da temperatura. Considerando também que $\Delta S = \Delta H/T$, teremos, para o equilíbrio líquido-vapor:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\overline{\Delta H}}{T(\overline{V}_{gás}-\overline{V}_{liq})} \cong \frac{\overline{\Delta H}}{T\overline{V}_{gás}}$$

Supondo que o gás comporte-se como um gás ideal, chegaremos a uma equação que relaciona a variação da pressão devida à mudança da temperatura à entalpia de vaporização, equação esta conhecida pelo nome de equação de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} \cong \frac{\Delta\overline{H}}{T\frac{RT}{P}} = \frac{P\Delta\overline{H}}{RT^2}$$

Reagrupando os termos podemos efetuar a integração:

$$\frac{dP}{P} \cong \frac{\Delta \overline{H} dT}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta \overline{H} dT}{RT^2}$$

Se a variação de entalpia de vaporização não variar com a temperatura, podemos considerá-la como uma constante e colocá-la na frente da integral e efetuar a integral a partir de um estado inicial (temperatura T_1, pressão P_1) até um estado final (temperatura T_2, pressão P_2).

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta \overline{H}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta \overline{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

EQUILÍBRIO SÓLIDO-VAPOR

A uma pressão abaixo da pressão do ponto triplo, a fase líquida não é estável. Abaixo do ponto triplo, teremos uma região onde a fase sólida é a mais estável e outra onde a fase vapor é a mais estável. Separando estas regiões, está a linha do *equilíbrio sólido-vapor* ou equilíbrio de sublimação. Também aqui a inclinação considerada é dada pelo quociente entre a entropia de mudança de fase e a variação de volume da mudança de fase, neste caso a entropia de sublimação e a variação de volume da sublimação.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S_{sub}}{\Delta V_{sub}} = \frac{\overline{S_g} - \overline{S_s}}{\overline{V_g} - \overline{V_s}} \qquad (3.16).$$

É possível mostrar que esta inclinação é levemente maior que a da curva de equilíbrio líquido-vapor. Quando a temperatura estiver abaixo da temperatura do ponto triplo e a pressão de vapor também abaixo da pressão do ponto triplo, o vapor estará em equilíbrio com o sólido ao longo da linha sólido-vapor. À direita desta linha, o vapor é a fase mais estável e, à esquerda desta linha, o sólido é a fase mais estável. A Figura 3.9 mostra o diagrama de fases da água, com especial ênfase para a região próxima ou abaixo do ponto triplo.

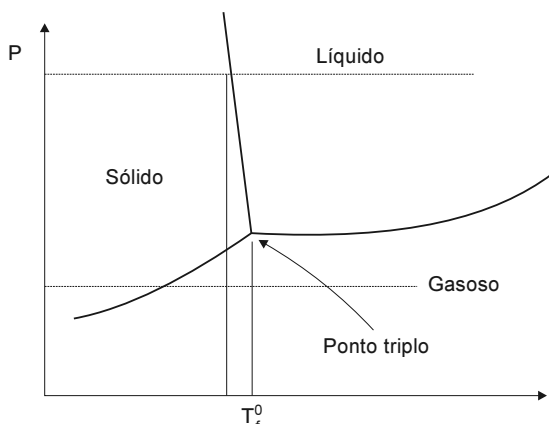



Figura 3.9 Diagrama de fases da água, detalhe na região sólido-vapor

O resfriamento de camadas atmosféricas onde a pressão de vapor d'água é inferior à pressão do ponto triplo – 4,58 mmHg – conduz à formação de neve, ao passo que se a pressão de vapor for superior à pressão do ponto triplo, a precipitação é de chuva ou granizo.

Substâncias cuja pressão do ponto triplo seja superior a 1 atm sempre sublimam por aquecimento em um recipiente aberto e somente podem fundir em um recipiente fechado, no qual a pressão de vapor pode atingir um valor maior que a pressão no ponto triplo. O CO_2 sólido (gelo seco) sublima sob pressão atmosférica sem deixar resíduo líquido, absorvendo calor e pode ser empregado

para esfriamento. Quando a sublimação por aquecimento em recipiente aberto realiza-se a uma pressão externa de 1 atm, teremos a *temperatura-padrão de sublimação*. Uma aplicação prática do equilíbrio sólido-vapor é a técnica de secagem por liofilização.

A pressão de vapor de um sólido depende da temperatura de modo análogo à dependência da pressão de vapor de um líquido no equilíbrio líquido-vapor (equação de Clausius-Clapeyron), somente que, nesse caso, devemos considerar a entalpia de sublimação no lugar da de vaporização.

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{sub}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad (3.17).$$

Também para o equilíbrio sólido-vapor podemos escrever a equação anterior na forma:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{sub}}{RT} + k \qquad (3.18).$$

O cálculo da pressão de vapor em função de temperatura é bastante útil para estimar eventuais perdas por sublimação de substâncias voláteis, como o ibuprofeno.[8] De modo análogo ao equilíbrio líquido-vapor, a entalpia de sublimação pode ser calculada a partir de dados experimentais da pressão de vapor sobre um sólido em função da temperatura.

EQUILÍBRIO SÓLIDO-SÓLIDO

Também com os sólidos cristalinos pode ocorrer que uma mesma substância apresente-se sob diferentes formas de arranjo estrutural. Nesse caso, as moléculas apresentam estruturas cristalinas diferenciáveis pelo seu ponto de fusão, velocidade de dissolução, densidade, pressão de vapor e espectro de difração nos raios X. Tal fenômeno recebe o nome de *polimorfismo* e as respectivas estruturas cristalinas de polimorfos ou formas polimórficas.

Um tipo particular de polimorfismo é a *alotropia*, que é simplesmente o polimorfismo dos elementos. Por exemplo, carbono diamante e carbono grafite são duas formas alotrópicas do carbono, sendo que, em condições ambiente, a forma grafite é a mais estável. O diamante tende a se transformar em grafite, mas esta tendência termodinâmica é cineticamente muito lenta.

Muitos fármacos, como antibióticos, esteróides, sulfonamidas, triglicerídeos e a própria manteiga de cacau, são exemplos deste tipo de comportamento. Na prática, os polimorfos são identificados mediante letras do alfabeto grego. Assim, a manteiga de cacau apresenta quatro polimorfos diferentes: α (p.f. 22 °C), γ (p.f. 18,5 °C), β' (p.f. 28 °C), β (p.f. 34,5 °C). Desses, as três primeiras são ditas *formas metaestáveis* e a última é a forma estável. As formas metaestáveis, a pressão e a temperaturas ambientes, tendem a se converter, gradativamente, na forma estável.

As transições entre formas polimórficas podem ser classificadas como *enantiotrópicas* ou *monotrópicas.*

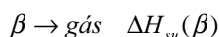
[8] Ver, por exemplo, Florence e Atwood, p. 42.

Uma transformação *enantiotrópica* é uma transformação reversível de uma forma polimorfa em outra e pode ocorrer mediante alteração da pressão ou da temperatura. A uma dada pressão, tais transformações sempre ocorrem a uma temperatura fixa, na qual os potenciais químicos de ambas as formas polimórficas se igualam, por exemplo, enxofre, estanho,

$$T = T_{TR} \quad \Rightarrow \quad \mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \quad \Rightarrow \quad \alpha \leftrightarrow \beta \qquad (3.19).$$

Por meio da *lei de Hess*, é possível mostrar que a entalpia de transição pode ser calculada a partir das entalpias de sublimação:

$$\alpha \rightarrow gás \quad \Delta H_{su}(\alpha)$$

$$\beta \rightarrow gás \quad \Delta H_{su}(\beta)$$

Somando a primeira equação com o inverso da segunda obtém-se:

$$\alpha \rightarrow \beta \quad \Delta H_{TR} = \Delta H_{su}(\alpha) - \Delta H_{su}(\beta) \qquad (3.20).$$

Nas transformações *monotrópicas*, porém, uma dada forma cristalina possui sempre potencial químico superior à outra, de forma que a transformação é irreversível (ocorre somente em um sentido).

$$\mu^{(\alpha)} > \mu^{(\beta)} \quad \Rightarrow \quad \alpha \rightarrow \beta \qquad (3.21).$$

Uma única forma polimorfa, portanto, é termodinamicamente estável. Outros polimorfos podem coexistir com a forma estável, mas tenderão a se transformar na forma mais estável. Polimorfos metaestáveis apresentam, em geral, um ponto de fusão menor, solubilidade maior, velocidade de dissolução maior que a forma estável. Uma solução saturada de diferentes polimorfos tenderá a dissolver as formas metaestáveis e cristalizar as mais estáveis, possibilitando, assim, a separação.

Devido às propriedades físico-químicas diferenciadas, o polimorfismo tem um significado muito grande do ponto de vista farmacêutico e da biodisponibilidade dos fármacos, da mesma maneira como comentado para aquelas substâncias que ocorrem em forma, amorfa e cristalina.

4
Aplicação da termodinâmica a sistemas de mais de um componente: termoquímica e equilíbrio químico

O Capítulo 2 foi dedicado a uma exposição sistemática dos princípios da termodinâmica, onde a maior ênfase foi o caráter dedutivo desta ciência, na qual um pequeno número de princípios leva a uma descrição completa do comportamento de sistemas materiais. Já o Capítulo 3 tratou da aplicação da termodinâmica a sistemas simples, isto é, de apenas um componente, sendo que as transformações envolvidas são usualmente denominadas processos físicos.

No presente capítulo, a aplicabilidade da termodinâmica é ampliada com a introdução de sistemas de vários componentes, como, por exemplo, sistemas nos quais ocorrem reações químicas. A quantificação do calor absorvido ou liberado, a predição do sentido da reação ou do seu rendimento e o cálculo das concentrações no equilíbrio são aqui os objetivos principais, sendo que a termodinâmica fornece-nos as ferramentas essenciais para atingi-los. A termodinâmica propicia-nos, portanto, o instrumental necessário para entender *o que pode* ou *o que deve* ocorrer em um processo químico. É bom enfatizar que nada é dito sobre *quando* ou sobre *o quão rápido* um processo irá ocorrer. Estes tópicos não podem ser descritos no âmbito da termodinâmica, mas pertencem à cinética, a qual será vista posteriormente.

TERMOQUÍMICA: CONCEITOS

A termoquímica ocupa-se com a medição, a interpretação e a sistematização dos "efeitos térmicos", isto é, os calores liberados ou absorvidos nas transformações físico-químicas, considerando-se transformações como mudanças de fase (fusão, solidificação, vaporização, condensação e mudanças de forma alotrópica[1]), reações químicas, processos como ionização e dissolução, etc. Trata-se de investigar sistematicamente o calor envolvido para, com base neste conhecimento, melhorar processos químicos, entender mecanismos de reações ou utilizar o calor para a produção de energia.

O instrumental utilizado no estudo da termoquímica corresponde à aplicação do primeiro princípio – e dos conceitos desenvolvidos no capítulo anterior – aos processos recém-citados. Essencial na termoquímica é, sobretudo, a consideração das trocas de calor a pressão constante, uma vez que a maioria dos processos quimicamente relevantes ocorre sob condições de pressão constante.

[1] Como, por exemplo, a mudança do carbono diamante para carbono grafite.

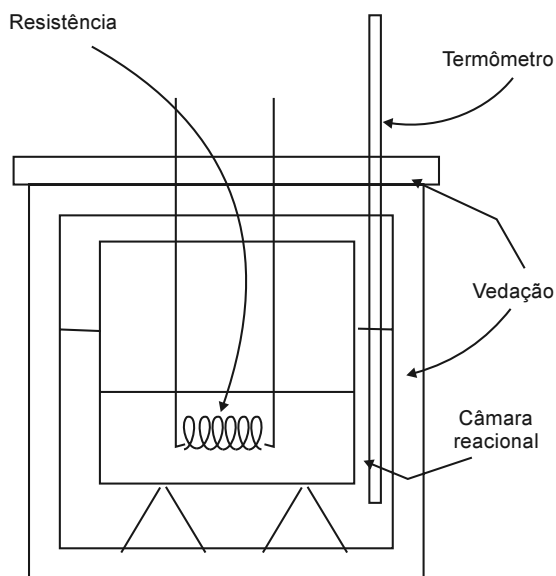



Figura 4.1 Desenho esquemático de um calorímetro.

O efeito térmico nas transformações pode ser medido por *calorímetros*, usualmente a volume constante. A Figura 4.1 mostra um desenho esquemático de um calorímetro.

A transformação produz um fluxo de calor. Se considerarmos, por exemplo, uma reação química exotérmica, o fluxo de calor é negativo e o calor sai do sistema, onde se processa a reação, para o meio externo, ou seja, para o calorímetro propriamente dito. O calor envolvido corresponde à variação de energia interna do sistema, uma vez que se trata de calor medido a volume constante:

$$q_v = \Delta U \qquad (4.1)$$

O calor absorvido pelo calorímetro irá causar uma elevação de temperatura neste, a qual depende da *capacidade calorífica* do calorímetro, C.

$$q_v = C\Delta T \Rightarrow \Delta U = C\Delta T \qquad (4.2)$$

Esta variação de temperatura deve ser cuidadosamente medida, acompanhando-se a temperatura durante um certo período de tempo, como mostra a Figura 4.2. A reação produz uma súbita elevação de temperatura, mas, após um certo tempo, as perdas térmicas fazem com que a temperatura do calorímetro diminua. Nesta figura, também está explicitado o esquema para o cálculo de ΔT, descontando as perdas térmicas.

Quando a capacidade calorífica do calorímetro (C) for conhecida, pode-se calcular a variação de energia interna multiplicando-se a capacidade calorífica pela variação de temperatura lida no termômetro. Para se determinar C, em geral, deve ser conduzida no calorímetro uma reação química de calibração, cujo ΔU é conhecido com precisão. Por exemplo, pode-se queimar uma determinada quantidade de ácido benzóico, cujo calor de combustão é 26,4299 kJ/g. Com base nesta reação, o valor de C é determinado e pode ser usado para se determinar ΔU de outras reações. Outra possibilidade de calibração é fazer dissipar, no interior do calorímetro, uma quantidade de trabalho elétrico mensurável, que propicia a mesma elevação de temperatura medida em uma dada reação. O trabalho elétrico dissipado é igual ao calor liberado na reação

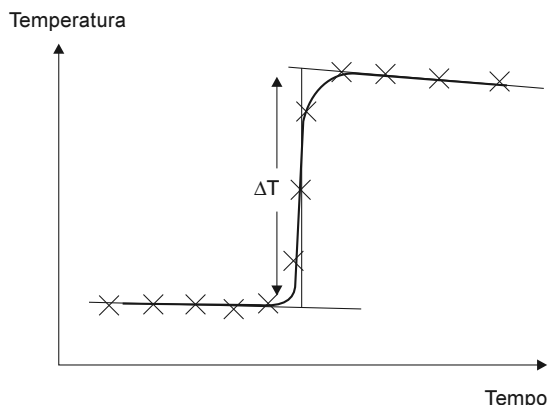



Figura 4.2 Temperatura de um calorímetro em função do tempo.

e é medido diretamente, portanto, sem que haja necessidade de calcular a capacidade calorífica do calorímetro.

O calor medido em um calorímetro é um calor medido a volume constante. O calor de reação de uso mais comum é, entretanto, o *calor a pressão constante* (ΔH), o qual pode ser calculado em processos isotérmicos (ou aproximadamente isotérmicos) a partir de ΔU escrevendo-se a reação e considerando-se a variação do número de móis gasosos:

$$\Delta H \approx \Delta U + RT\,\Delta n_g \qquad (4.3).$$

EXEMPLO 4.1

Calorimetria

Um calorímetro é calibrado mediante a passagem de uma corrente elétrica por um aquecedor. Sabendo-se que a dissipação elétrica de 2764,7 J produz uma elevação de temperatura de 1,807 °C neste calorímetro, calcule a sua capacidade calorífica. Este mesmo calorímetro foi usado para determinar o calor de combustão da frutose ($C_6H_{12}O_6$ (s), $\bar{M}$ = 180,16 g mol^{-1}). Uma amostra de 0,05 g de frutose foi queimada no interior do calorímetro, a 25 °C, e constata-se uma elevação de temperatura de 0,510 °C. Qual é o calor molar de combustão da frutose?

Solução: A capacidade calorífica é calculada a partir dos dados de calibração:

$$C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{2764{,}7\text{J}}{1{,}807\text{K}} = 1530\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Com base nesta capacidade calorífica, é possível calcular o calor envolvido na queima da frutose:

$$q = C\Delta T = 1530\text{JK}^{-1} \times 0{,}510\text{K} = 780{,}3\text{J}$$

Este é o calor liberado na queima de 0,05 g de frutose. Sendo um calor *liberado*, devemos colocar um sinal *negativo.* Por simples proporcionalidade (regra de três), constata-se o calor envolvido para a queima de 1 mol de frutose.

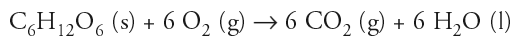
Trata-se de um calor medido a volume constante, portanto, mede a variação da energia interna:

$$\Delta U = q_v = -2811\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

O cálculo da entalpia deve contabilizar a variação do número de móis gasosos:

$$\Delta H = \Delta U + RT\,\Delta n_g$$

O número de móis gasosos é calculado a partir da inspeção da equação termoquímica da combustão da frutose:

$$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$$

Como há 6 móis gasosos nos produtos e 6 móis gasosos nos reatantes, $\Delta n_g = 0$ logo,

$$\Delta H = \Delta U = -2811\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ENTALPIA DE PROCESSOS QUÍMICOS

Introdução e conceitos fundamentais

Podemos dizer que um processo que ocorre em um dado sistema é um *processo químico* se houver uma alteração qualitativa do sistema, dos tipos de substâncias presentes ou de suas proporções relativas. Se não houver alteração dos tipos de substâncias,

diz-se que é um *processo físico*. Uma vez que os efeitos térmicos envolvidos em transformações físicas já foram abordados nos Capítulos 2 e 3, agora nos deteremos na análise dos processos químicos.

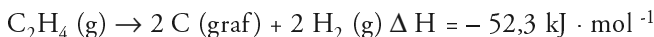
A termoquímica ocupa-se essencialmente com o estudo do calor absorvido ou liberado em uma reação química. O calor envolvido em tranformações químicas cumpre um papel essencial do ponto de vista tecnológico (produção de energia mediante consumo de combustíveis), do ponto de vista metabólico (o balanço energético do organismo, a energia necessária para a biossíntese de substâncias), do ponto de vista químico-sintético (o controle termodinâmico de reações), do ponto de vista químico-analítico (análise térmica), etc.

Ao escrever uma *equação termoquímica* é necessário especificar, para cada reatante ou produto, a forma na qual ele se encontra. Por exemplo:

$$2\ C\ (graf) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g)\ \Delta\ H = +\ 52{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esta equação informa-nos que, quando 2 móis de carbono na forma grafite (e não na forma diamante, por exemplo) reagem com 2 móis de hidrogênio gasoso, 1 mol de eteno gasoso é produzido com a absorção (reação endotérmica) de 52,3 kJ de calor por mol de eteno formado.

A *reação inversa terá o efeito térmico inverso*, ou seja, a variação de entalpia de uma reação inversa será o negativo da variação de entalpia da reação no sentido direto:

$$C_2H_4\ (g) \rightarrow 2\ C\ (graf) + 2\ H_2\ (g)\ \Delta\ H = -\ 52{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

O ΔH *da reação é a diferença ou desnível de entalpia entre produtos e reatantes* e pode ser expressa, sinteticamente, como a soma das entalpias dos produtos menos a soma das entalpias dos reatantes:

$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum_{\text{PROD}} \nu_i H_i - \sum_{\text{REAT}} \nu_i H_i \qquad (4.4),$$

onde os índices ν_i indicam os coeficientes estequiométricos da reação balanceada, ou seja, para cada espécie i deve-se ter o cuidado de multiplicar as entalpias molares pelos seus respectivos coeficientes estequiométricos. No caso da reação de formação do eteno, teríamos:

$$\Delta H_{\text{reação}} = H\,(C_2H_4\ (g)) - [2\ H\,(C(graf)) + 2\ H\,(H_2\ (g))]$$

Pode-se intepretar essa equação do seguinte modo: a variação de entalpia envolvida na reação do carbono grafite com hidrogênio gasoso para formar eteno é igual à diferença entre o conteúdo de entalpia total dos produtos e o conteúdo de entalpia total dos reatantes. Podemos visualizar graficamente esta interpretação da *variação de entalpia de reação como um desnível energético entre reatantes e produtos* na Figura 4.3.

ΔH depende, via de regra, da temperatura, da pressão, do estado de agregação em que se encontram reatantes e produtos e das suas concentrações relativas. Importante, para efeitos de comparação, é expressar ΔH de uma forma padronizada, na qual as espécies são tomadas isoladamente umas das outras. As chamadas *condições-padrão*, simbolizadas por um superescrito (°) significam:

a) Temperatura de 25 °C (ou alguma outra especificada[2])

[2] É importante ressaltar que a definição de condições-padrão *não implica uma temperatura fixa.*

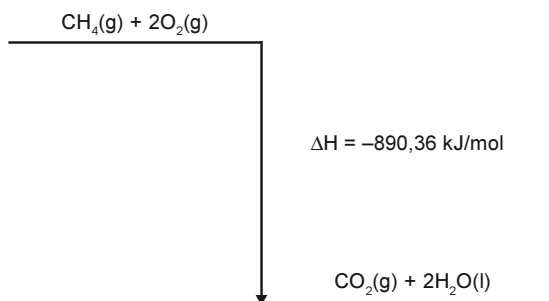



Figura 4.3 Entalpia de reação com desnível de entalpia entre reatantes e produtos.

b) Sólidos e líquidos: substância pura no estado de agregação em questão, sob pressão de 1 bar.[3]

c) Gases: comportando-se idealmente a 1 bar de pressão.

d) Soluções: solutos com atividade unitária.[4]

e) As substâncias são consideradas isoladamente, não interagindo entre si.

No estado-padrão, as substâncias devem ser sempre consideradas nas formas mais estáveis sob as condições consideradas, por exemplo:

Hidrogênio, nitrogênio, flúor, oxigênio, cloro	gás
Bromo, mercúrio	líquido
Elementos metálicos com exceção do mercúrio	sólido
Carbono	sólido: grafite
Enxofre	sólido: rômbico
Fósforo	sólido: branco

$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}}$ ou *entalpia-padrão de reação* considera reatantes e produtos no estado padrão. É uma quantidade formal, uma vez que as substâncias são consideradas isoladamente umas das outras.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = \sum_{\text{PROD}} \nu_i H_i^{\circ} - \sum_{\text{REAT}} \nu_i H_i^{\circ} \qquad (4.5).$$

EM DETALHE

Entalpia de reação e propriedades molares parciais

Ao iniciar o estudo de sistemas de mais de um componente, incluindo transformações entre os componentes, como no caso de reações químicas estudadas pela termoquímica, ampliamos o estudo da massa ou número de móis como variável termodinâmica. A entalpia de um sistema, por exemplo, não depende apenas da temperatura e da pressão, mas do número de móis de cada substância constituinte do sistema.

$$H = H(T, P, n_1, n_2, ...)$$

A expressão diferencial de H deve ser, portanto:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,n_3...} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1,n_3...} \mathrm{d}n_2$$

[3] A definição antiga de estado-padrão usava a pressão-padrão como 1 atm. Em 1982 a IUPAC passou a adotar 1 bar = 10^5 Pa como a pressão-padrão, devido ao crescente uso do sistema internacional (SI). As mudanças são muito pequenas, contudo, o leitor mais interessado pode conferir, por exemplo, em *How Thermodynamic Data and Equilibrium Constants Changed When the Standard-State Pressure Became 1 Bar*. R. S. Treptow, *Journal of Chemical Education*, 76, 212 (1982).

[4] Atividade pode ser entendida como uma forma de se expressar concentrações e será vista com mais detalhes no estudo do potencial químico.

Ou, de modo mais compacto:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \mathrm{d}n_i$$

A derivada parcial da entalpia em relação ao número de móis do componente *i*, mantidas constantes a pressão, a temperatura e a composição (isto é, o número de móis de todos os outros componentes, excetuando *i*) mede a variação de entalpia do sistema devida exclusivamente à variação do número de móis de *i* e é chamada de "*entalpia molar parcial*" do componente *i*.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \tilde{H}_i$$

A expressão da diferencial total da entalpia passa a ser então:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_i \tilde{H}_i \mathrm{d}n_i$$

Da mesma forma como definimos a entalpia molar parcial, podemos definir *propriedades molares parciais* para outras propriedades extensivas, como a energia interna molar parcial, a entropia molar parcial, a energia livre molar parcial ou o volume molar parcial. Uma característica importante das propriedades molares parciais é que uma dada propriedade extensiva pode ser expressa como a soma das propriedades molares parciais dos componentes.

$$H_{total} = \sum_i n_i \tilde{H}_i$$

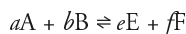
Uma propriedade molar parcial é semelhante a uma propriedade molar. A única diferença é que a propriedade molar parcial é uma propriedade molar para o caso de um sistema de vários componentes. O volume molar parcial, por exemplo, é semelhante ao volume molar. Ambos medem o aumento do volume total do sistema devido ao aumento da quantidade da substância em 1 mol. O volume molar da água líquida é 18 mL, uma vez que a adição de 1 mol de água líquida a um recipiente contendo água líquida pura irá aumentar o volume total em 18 mL. Quando temos uma mistura, contudo, devemos levar em conta também a composição dessa mistura. Como é bem conhecido da experiência, a adição de 18 mL de água em uma mistura de água e álcool etílico não elevará o volume do sistema necessariamente em 18 mL. O volume molar parcial da água então não é 18 mL. Como conseqüência disso, teremos que a diferença entre a propriedade molar parcial de um componente e a sua propriedade molar (enquanto substância pura) mede precisamente o efeito da mistura, isto é, da interação com os demais componentes.

Se, por exemplo, considerássemos primeiramente várias substâncias de modo isolado e, após, colocássemos todas em contato entre si (formando uma mistura), teríamos

$$H_{total,inicial} = \sum_i n_i \overline{H}_i, \quad H_{total,final} = \sum_i n_i \tilde{H}_i \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{mistura} = \sum_i n_i \left(\tilde{H}_i - \overline{H}_i\right)$$

Relações análogas valem também para outras propriedades extensivas, como volume, entropia e energia livre. A diferença entre a entalpia molar e a entalpia molar parcial usualmente é pequena, podendo muitas vezes ser desprezada, mas no caso da entropia e, especialmente da energia livre, a diferença entre as propriedades molares e molares parciais cumpre um papel fundamental.

Em uma reação química qualquer,

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons e\mathrm{E} + f\mathrm{F}$$

à medida que a reação avança, o número de móis de reatantes e produtos altera-se e, portanto, também se alteram as suas propriedades molares parciais. Devido à estequiometria de uma reação química, contudo, a variação dos números de móis das espécies não é arbitrária e independente. Essa variação depende de apenas uma variável comum chamada de "avanço da reação" *(ξ)*, a qual vincula todas as variações de números de móis entre si:

$$\frac{n_A - n_A^0}{-a} = \frac{n_B - n_B^0}{-b} = \frac{n_E - n_E^0}{e} = \frac{n_F - n_F^0}{f} = \xi$$

De modo genérico, podemos escrever uma expressão geral para a variação de número de móis de qualquer espécie, desde que definamos os coeficientes estequiométricos ν_i como sendo negativos para os reatantes e positivos para os produtos:

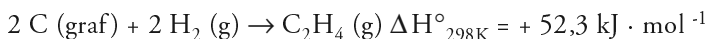
$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}n_i}{\nu_i} = \mathrm{d}\xi$$

Por meio desta definição e da expressão da entalpia do sistema em função da temperatura, da pressão e do avanço da reação *(H = H(T, P, ξ))* chegamos, finalmente, à expressão da variação de entalpia do sistema devido ao avanço da reação, mantidas constantes a pressão e a temperatura. Esta é precisamente a entalpia de reação e pode ser expressa em função das entalpias molares parciais dos reatantes e produtos, por exemplo, para a reação genérica mencionada:

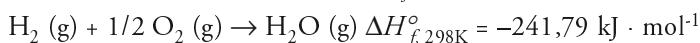
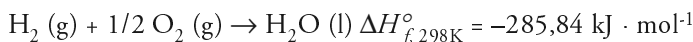
$$\Delta H_{reação} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i = e\tilde{H}_E + f\tilde{H}_F - \left(a\tilde{H}_A + b\tilde{H}_B\right)$$

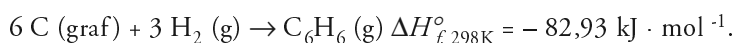
Calor ou entalpia padrão de formação

O calor envolvido na chamada reação de formação de uma substância, isto é, na formação de um composto a partir de seus elementos constituintes nas condições-padrão é chamado *entalpia de formação*, simbolizado com um subscrito (f): ΔH°_f. Anteriormente, mostramos a reação de formação do eteno a partir dos elementos constituintes em condições-padrão, a 25 °C:

$$2\ C\ (graf) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g)\ \Delta H^\circ_{298K} = +\ 52{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

de modo que podemos escrever: $\Delta H_{reação} = \Delta H^\circ_{f,\,298K}\ (C_2H_4\ (g)) = +\ 52{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$. Outros exemplos de reações de formação são:

$$H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)\ \Delta H^\circ_{f,\,298K} = -285{,}84\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g)\ \Delta H^\circ_{f,\,298K} = -241{,}79\ kJ \cdot mol^{-1}$$

As entalpias de formação são bastante práticas porque podemos escrever facilmente a reação de formação para qualquer substância. Para o benzeno gasoso teremos, por exemplo,

$$6\ C\ (graf) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow C_6H_6\ (g)\ \Delta H^\circ_{f,\,298K} = -\ 82{,}93\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

Embora essa reação não ocorra do modo como está escrita, pelo menos não diretamente, o seu valor pode ser calculado a partir de outras reações, como veremos adiante. Os valores de entalpias de formação são facilmente encontráveis em tabelas.

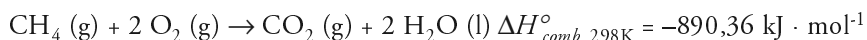
Uma particularidade das entalpias de formação deve ser ressaltada. Sendo a reação de formação definida como a reação que leva os elementos constituintes em condições-padrão à substância que está sendo considerada, decorre que a entalpia de formação dos próprios elementos constituintes nas condições-padrão deve ser forçosamente *igual a zero*, de modo que não é preciso sequer procurar nas tabelas a entalpia-padrão de formação do oxigênio ou hidrogênio gasoso ou do carbono grafite, dentre outros.

A reação de formação do hidrogênio, por exemplo, deveria considerar como reatante o hidrogênio gasoso[5] e como produto também hidrogênio gasoso, de modo que a variação de entalpia é obviamente nula:

$$H_2\,(g) \rightleftharpoons H_2\,(g) \qquad \Delta H^\circ_{f,298\text{K}} = 0{,}00$$

Calor ou entalpia-padrão de combustão

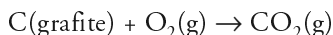
As reações de combustão envolvem, via de regra, um efeito exotérmico muito acentuado, sendo, portanto, facilmente mensuráveis em calorímetros e têm grande utilidade prática, sobretudo quando a substância queima facilmente. Compostos orgânicos contendo apenas carbono, hidrogênio e oxigênio produzem gás carbônico e água como produtos da combustão:

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)\ \Delta H^\circ_{comb,\,298\text{K}} = -890{,}36\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lei de Hess

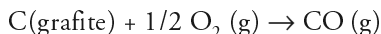
A entalpia de um sistema é uma função de estado, de acordo com o primeiro princípio da termodinâmica. Assim, *a diferença de entalpia em qualquer transformação depende apenas dos estados inicial e final*. Se uma dada reação química – partindo de reatantes dados e chegando a produtos bem determinados – processar-se em uma etapa (diretamente) ou em mais de uma etapa, quaisquer que sejam elas, a diferença de entalpia entre produtos e reatantes – portanto, a entalpia da reação, será a mesma. Esta constatação recebe o nome de *lei de Hess* e corresponde à Figura 4.4.

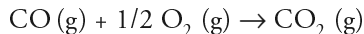
Figura 4.4 Lei de Hess: a entalpia de reação não depende do caminho.

Ou seja, a reação de combustão (oxidação) do carbono grafite a gás carbônico

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

[5] Porque esta é a forma mais estável e não, por exemplo, hidrogênio atômico H (g).

cujo efeito térmico é ΔH_3 pode ser escrita como a soma das seguintes reações:

$$C(grafite) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$$

ou seja, a oxidação do carbono grafite a monóxido de carbono (ΔH_1) e

$$CO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$$

oxidação do monóxido de carbono resultando dióxido de carbono (ΔH_2).

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

A lei de Hess permite o cálculo da entalpia de qualquer reação química que possamos expressar como uma combinação adequada de reações cujas entalpias de reação sejam conhecidas. Podemos empregar valores conhecidos provenientes de tabelas ou de dados de reações que já tenhamos medido experimentalmente. As reações químicas podem ser adicionadas diretamente, ou invertendo-se algumas reações ou multiplicando algumas delas com coeficientes adequados, de modo que a reação procurada resulte no final. O mesmo procedimento que foi feito com as reações químicas (soma, subtração, multiplicação com coeficientes) deve ser feito com as entalpias de reação.

Como para qualquer substância é possível escrever a reação de formação e determinar o calor de formação (diretamente ou indiretamente mediante combinação de outras reações), tabelas com os valores de calor de formação podem ser feitas. Tais valores tabelados podem ser usados, aplicando a lei de Hess, para calcular a entalpia de qualquer reação. De fato, é possível mostrar que *para qualquer reação química a entalpia de reação será a soma das entalpias molares de formação dos produtos multiplicadas pelos seus respectivos coeficientes estequiométricos menos a soma das entalpias de formação dos reatantes, também multiplicadas pelos seus respectivos coeficientes estequiométricos*.

$$\Delta H^{\circ}_{reação} = \sum_{PROD} \nu_i\ \Delta H^{\circ}_{f,i} - \sum_{REAT} \nu_i\ \Delta H^{\circ}_{f,i} \qquad (4.6).$$

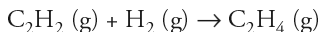
Uma relação bastante semelhante pode ser obtida em função das entalpias de combustão. Porém, em contraste com o caso anterior, a soma das entalpias de combustão dos produtos deve ser subtraída da soma de entalpias de combustão dos reatantes (portanto, usando entalpias de combustão, reatantes menos produtos).

$$\Delta H^{\circ}_{reação} = \sum_{REAT} \nu_i\ \Delta H^{\circ}_{c,i} - \sum_{PROD} \nu_i\ \Delta H^{\circ}_{c,i} \qquad (4.7).$$

EM DETALHE

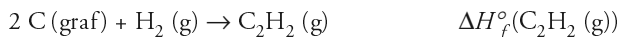
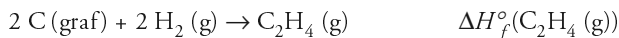
Lei de Hess e combinação de reações

É possível mostrar que o cálculo da entalpia de uma reação, seja em função das entalpias de formação seja em função das entalpias de combustão é uma mesma aplicação da lei de Hess. Vamos considerar a seguinte reação:

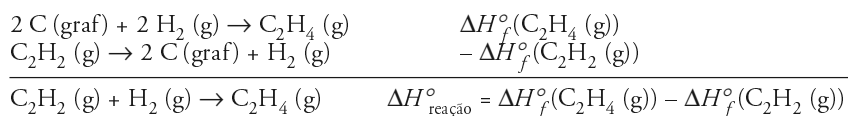
$$C_2H_2\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g)$$

Podemos escrevê-la como a combinação de duas reações de formação:

$$2\ C\ (graf) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (g) \qquad \Delta H^{\circ}_f(C_2H_2\ (g))$$

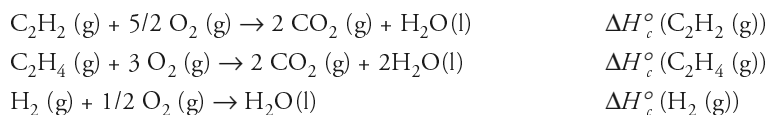
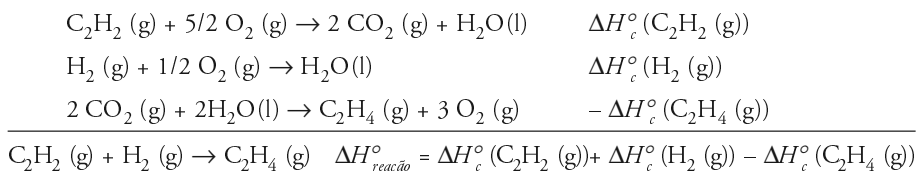
e

$$2\ C\ (graf) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g) \qquad \Delta H^{\circ}_f(C_2H_4\ (g))$$

De fato, somando a segunda equação (formação do produto) com o inverso da primeira (formação do reatante) obteremos:

$$2\,C\,(graf) + 2\,H_2\,(g) \rightarrow C_2H_4\,(g) \qquad \Delta H_f^\circ(C_2H_4\,(g))$$
$$C_2H_2\,(g) \rightarrow 2\,C\,(graf) + H_2\,(g) \qquad -\Delta H_f^\circ(C_2H_2\,(g))$$

$$C_2H_2\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow C_2H_4\,(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Delta H_f^\circ(C_2H_4\,(g)) - \Delta H_f^\circ(C_2H_2\,(g))$$

Na verdade, para qualquer reação, a *entalpia de reação é a soma das entalpias de formação dos produtos menos a soma das entalpias de formação dos reatantes.* Isto se deve ao fato de que, em uma reação de formação de uma dada substância, a mesma deve aparecer como um produto.

Também poderíamos escrever esta reação como a combinação de três reações de combustão.

$$C_2H_2\,(g) + 5/2\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H_c^\circ\,(C_2H_2\,(g))$$
$$C_2H_4\,(g) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H_c^\circ\,(C_2H_4\,(g))$$
$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_c^\circ\,(H_2\,(g))$$

Somando a primeira equação com a terceira e subtraindo a segunda equação, chegaremos exatamente ao mesmo resultado anterior.

$$C_2H_2\,(g) + 5/2\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H_c^\circ\,(C_2H_2\,(g))$$
$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_c^\circ\,(H_2\,(g))$$
$$2\,CO_2\,(g) + 2H_2O(l) \rightarrow C_2H_4\,(g) + 3\,O_2\,(g) \qquad -\Delta H_c^\circ\,(C_2H_4\,(g))$$

$$C_2H_2\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow C_2H_4\,(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Delta H_c^\circ\,(C_2H_2\,(g)) + \Delta H_c^\circ\,(H_2\,(g)) - \Delta H_c^\circ\,(C_2H_4\,(g))$$

Para qualquer reação, a *entalpia de reação é a soma das entalpias de combustão dos reatantes menos a soma das entalpias de combustão dos produtos.* Isto se deve ao fato de que, em uma reação de combustão de uma dada substância, a mesma deve aparecer como um reatante.

Entalpias de ligação

Os efeitos térmicos envolvidos nas reações químicas devem-se a vários aspectos, como, por exemplo, às diferenças nas interações intermoleculares entre as moléculas de produtos e reatantes. O principal fator, contudo, é a diferença no "conteúdo energético" de produtos e reatantes, devido a distintas interações intramoleculares. Tais diferenças de conteúdo energético se expressam, por exemplo, nas diferentes entalpias de ligação. Considerando uma reação química como um processo no qual ligações são desfeitas e refeitas, podemos calcular a variação de entalpia de uma reação calculando as entalpias necessárias para romper ou refazer as ligações envolvidas[6]. Definindo *entalpia de ligação* como a variação de entalpia que acompanha a dissociação de uma ligação química (sendo que o composto de partida, a ser dissociado, deve estar em fase gasosa!), podemos calcular a entalpia da reação química pela aplicação da lei de Hess.

[6] A entalpia de ligação é, portanto, uma quantidade sempre endotérmica. Para se romper uma ligação química, sempre é necessário fornecer calor.

$$\Delta H^{\circ}_{reação} = \underset{REAT}{\Sigma} \text{ Ligações rompidas} - \underset{PROD}{\Sigma} \text{ Ligações formadas} \quad (4.8).$$

Este cálculo é possível utilizando valores tabelados de entalpias de ligação, como mostra a Figura 4.5.

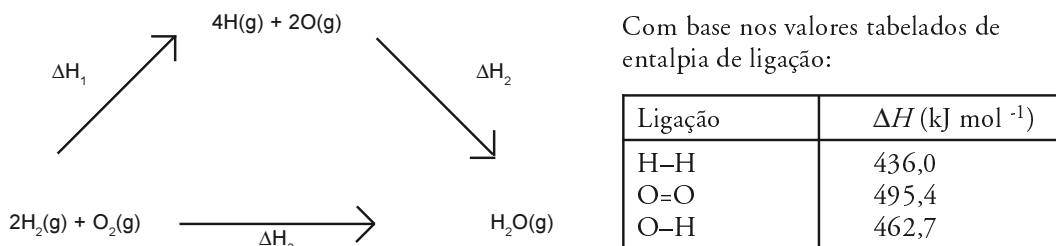



Figura 4.5 Lei de Hess e entalpias de ligação.

Com base nos valores tabelados de entalpia de ligação:

Ligação	ΔH (kJ mol $^{-1}$)
H–H	436,0
O=O	495,4
O–H	462,7

É possível aplicar a lei de Hess:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (2 \times 436{,}0 + 1 \times 495{,}4) - (4 \times 462{,}7) = -483{,}4 \text{ kJ}.$$

Neste exemplo, a entalpia envolvida na formação de água vapor a partir de hidrogênio e de oxigênio gasosos foi decomposta na entalpia necessária para romper duas ligações H–H (2 × 436,0 kJ/mol) e uma ligação O=O (495,4 kJ/mol) formando átomos no estado gasoso (uma contribuição endotérmica de ΔH_1 = 1367,4 kJ) e na variação de entalpia – calor liberado – na formação de 4 quatro ligações O–H (4 × 462,7 kJ/mol) a partir dos átomos gasosos (uma contribuição exotérmica de ΔH_2 = –1850,8kJ). O rompimento das ligações é sempre endotérmico e a formação de ligações, também. O saldo global de uma reação pode, contudo, ser endotérmico ou exotérmico.

O cálculo da entalpia de uma reação usando a Equação 4.8 não é muito preciso, pois as tabelas de entalpias de ligação normalmente fornecem valores médios. Por exemplo, o valor da entalpia de rompimento de uma ligação C–H é computado como uma média para vários tipos diferentes de moléculas. Isto leva a uma estimativa errônea, contudo, pois uma ligação C–H no metano ou no formaldeído, por exemplo, tem valor diferente de entalpia de ligação.

Os diferentes métodos de aplicação da lei de Hess

O fato de a entalpia ser uma função de estado, permite que possamos calcular a entalpia de uma reação a despeito de ela ocorrer diretamente ou não. A lei de Hess assegura-nos que, partindo dos reatantes considerados e chegando nos produtos em questão, a entalpia da reação terá um valor unívoco, que não depende do mecanismo ou das etapas intermediárias que se precisa percorrer. Podemos combinar, portanto, várias reações, como vimos anteriormente, para obter aquela que queremos. A metodologia que usamos para combinar leva a quatro "estratégias" diferentes na aplicação da lei de Hess:

1) O método do "quebra-cabeças"[7] – no qual várias reações de diferentes tipos são combinadas, invertidas, multiplicadas, buscando-se chegar na reação final. Este método é de uso geral e irrestrito, porém às vezes trabalhoso.

2) O método das entalpias de formação (Equação 4.6). Precisamos apenas ter tabelas suficientemente completas.

3) O método das entalpias de combustão (Equação 4.7). Aplicável preferencialmente a substâncias orgânicas, também requer tabelas detalhadas.

4) O método das entalpias de ligação (Equação 4.8). A quantidade de informação é menor, mas o método é impreciso, pois as tabelas trazem apenas valores médios, e a entalpia de uma ligação em uma molécula específica depende do tipo de molécula.

EXEMPLO 4.2

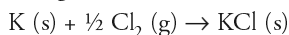
Lei de Hess: o método do "quebra-cabeças"

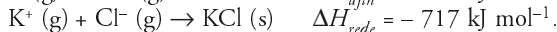
A partir dos seguintes dados, calcule a entalpia de formação do KCl.

Entalpia de atomização do K (s) : 89,2 kJ mol^{-1}, primeira energia de ionização do K: 418,8 kJ mol^{-1}, entalpia de atomização do cloro 244 kJ mol^{-1}, eletroafinidade do cloro –349 kJ mol^{-1}, energia de rede do KCl –717 kJ mol^{-1}.

Solução:

A equação onde queremos chegar é:

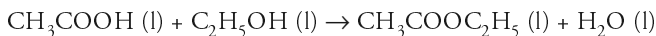
$$K\ (s) + ½\ Cl_2\ (g) \rightarrow KCl\ (s)$$

E as informações fornecidas são:

$K\ (s) \rightarrow K\ (g)$	$\Delta H_{atom} = 89{,}2$ kJ mol^{-1}.
$K\ (g) \rightarrow K^+\ (g)$	$\Delta H_{ion} = 418{,}8$ kJ mol^{-1}.
$Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ Cl\ (g)$	$\Delta H_{atom} = 244$ kJ mol^{-1}.
$Cl(g) \rightarrow Cl^-\ (g)$	$\Delta H_{afin} = -349$ kJ mol^{-1}.
$K^+\ (g) + Cl^-\ (g) \rightarrow KCl\ (s)$	$\Delta H_{rede} = -717$ kJ mol^{-1}.

A terceira reação deve ser multiplicada por ½. Todas as outras mantêm-se como estão e são somadas, resultando na equação desejada. O resultado é de –436 kJ mol^{-1}.

EXEMPLO 4.3

Lei de Hess: o método das entalpias de formação

A partir da seguinte tabela, calcule a entalpia da reação:

$$CH_3COOH\ (l) + C_2H_5OH\ (l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5\ (l) + H_2O\ (l)$$

Substância	CH_3COOH (l)	C_2H_5OH (l)	$CH_3COOC_2H_5$ (l)	H_2O (l)
$\Delta H^\circ_{f,\ 298K}$ (kJ mol^{-1})	–484,5	–277,7	–479	–285,8

A entalpia da reação deve ser a soma das entalpias de formação dos produtos menos a soma das entalpias de reação dos produtos, ou seja:

$$\Delta H^\circ_{reação} = [(-285{,}8) + (-479)] - [(-484{,}5) + (-277{,}7)] = -2{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

[7] Podemos chamar de "método do quebra-cabeças" porque devemos ter, antes de mais nada, em mente qual deve ser o resultado final para que este nos guie na escolha das peças e do modo como estas serão combinadas.

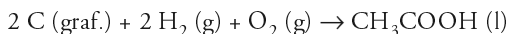
EXEMPLO 4.4

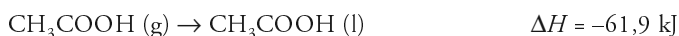
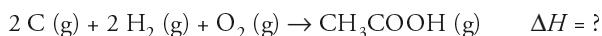
Lei de Hess: o método das entalpias de ligação

Estime a entalpia de formação do ácido acético líquido a partir dos seguintes dados:

Entalpia de atomização do carbono grafite: 716,7 kJ mol^{-1}, entalpias de ligação: H–H 436 kJ mol^{-1}, O–O 497 kJ mol^{-1}, C–H 412 kJ mol^{-1}, C–C 348 kJ mol^{-1}, C–O 743 kJ mol^{-1}, C–O 360 kJ mol^{-1}, O–H 463 kJ mol^{-1}, entalpia de vaporização ácido acético: 61,9 kJ mol^{-1}.

A reação de formação do ácido acético

$$2\ C\ (graf.) + 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow CH_3COOH\ (l)$$

pode ser escrita como a combinação das seguintes reações:

$2\ C\ (graf.) \rightarrow 2\ C\ (g)$	$\Delta H = 2 \times 716{,}7\ kJ = 1433{,}4\ kJ$
$2\ C\ (g) + 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow CH_3COOH\ (g)$	$\Delta H = ?$
$CH_3COOH\ (g) \rightarrow CH_3COOH\ (l)$	$\Delta H = -61{,}9\ kJ$

A terceira reação pode ser calculada com auxílio dos dados de entalpia de ligação. Para atomizar completamente os reatantes, precisamos de 2×[H–H] + 1×[O=O] = 1369 kJ. O reagrupamento dos átomos formando o ácido acético gasoso implica a formação de 3×[C–H] + 1×[C–C] + 1×[C–O] + 1×[C–O] + 1×[O–H] = –3150 kJ. O saldo global da segunda reação é, portanto, –1781 kJ.

A soma de todas as reações implicará, portanto, $\Delta H_f = -409{,}5$ kJ. Comparando com o valor tabelado (ver exercício anterior) percebe-se que o erro cometido é de cerca de 15%.

Algumas aplicações

Como já foi mencionado, pela aplicação da lei de Hess, seja como combinação das entalpias de formação, de combustão ou qualquer outra combinação de reações, é possível calcular a variação de entalpia envolvida em uma reação química. Uma aplicação interessante é no cálculo da energia envolvida em processos metabólicos. Pode-se medir o chamado "*valor calórico*" de uma substância efetuando a sua combustão total. É possível determinar os valores *in vitro* dos diferentes tipos de alimentos, obtendo-se os seguintes valores aproximados:

Glicídeos	≅ 4 kcal/g (≅ 16 kJ/g)
Lipídeos	≅ 9 kcal/g (≅ 36 kJ/g)
Proteínas	≅ 5 kcal/g (≅ 20 kJ/g)

Obviamente tais valores são apenas aproximados, pois cada tipo de glicídeo, por exemplo, produz uma quantidade diferente de calor quando se efetua combustão completa de 1 grama[8]. *In vivo,* esses valores são essencialmente os mesmos, com exceção das proteínas, pois os produtos finais do seu metabolismo não são os mesmos que os de sua combustão completa. De qualquer modo, quando se sabe a composição de um determinado alimento é possível o cálculo do seu "valor calorífico", bem como o seu controle.

[8] Glicose: $\Delta H_{comb} = -2808$ kJ/mol = –15,6 kJ/g; Frutose: $\Delta H_{comb} = -2810$ kJ/mol = –15,6 kJ/g; Sacarose: $\Delta H_{comb} = -5646$ kJ/mol = –16,5 kJ/g;

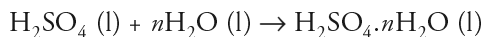
Calor de solução

O processo de dissolução ou diluição de substâncias em um solvente geralmente vem acompanhado de um efeito térmico devido à interação entre as moléculas. Aqui, é necessário considerar se o efeito térmico é contabilizado a uma dada concentração que se mantém fixa durante o processo de diluição ou contabilizado como o somatório total do calor envolvido no processo de dissolução.

O *calor diferencial de solução* é o calor absorvido ou liberado quando 1 mol de soluto dissolve-se em uma quantidade suficientemente grande de solução de uma determinada concentração, de tal modo que não haja variação apreciável de concentração decorrente desta adição de soluto. Também pode ser entendido como o efeito térmico da adição de uma pequena quantidade de soluto (também de forma a não alterar a concentração da solução), recalculado para 1 mol de soluto.

O calor integral de solução é o calor absorvido ou liberado quando 1 mol de soluto é dissolvido em uma quantidade limitada e determinada de solvente (por exemplo, 1 mol).

O processo de dissolução pode ser representado genericamente como se fosse uma reação química, como na dissolução do H_2SO_4 em água:

$$H_2SO_4\ (l) + nH_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4.nH_2O\ (l)$$

Por exemplo, se considerarmos a adição de 0,5 mol de água a 1 mol de ácido sulfúrico, teremos:

$$H_2SO_4\ (l) + 0{,}5\ H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4.0{,}5H_2O\ (l)\ \Delta H_{sol} = -15{,}73\ kJ/mol$$

Se adicionássemos uma quantidade maior de água, o calor desprendido por mol de ácido sulfúrico presente seria maior. A tabela a seguir fornece o calor desprendido quando se mistura uma quantidade n_1 de móis de água a uma quantidade n_2 de móis de ácido sulfúrico, calculada por mol de ácido.

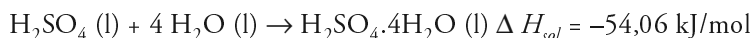
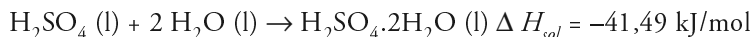
n_1/n_2	ΔH_{sol} (kJ/mol)
0,5	–15,73
1,0	–28,07
2,0	–41,92
4,0	–54,06
10,0	–67,03
25,0	–72,30
1000,0	–78,58
∞	–96,19

A cada adição posterior de água, a diferença entre o calor de solução diminui. A adição de uma quantidade suficientemente grande de água de modo a formar uma solução diluída[9] é acompanhada de um efeito térmico chamado "calor de dissolução à diluição infinita" ($\Delta H_{sol,\infty}$). Para o H_2SO_4(l) $\Delta H_{sol,\infty} = -96{,}19$ kJ.

[9] De tal modo que uma adição de água a esta solução não provocaria mais liberação ou absorção de calor.

O processo de adição de solvente a uma solução de uma dada concentração produzindo uma solução mais diluída (diluição) também é, via de regra, acompanhado de uma absorção ou liberação de calor. O *calor de diluição* pode ser calculado a partir do calor integral de solução da solução original e da solução diluída final, em uma simples aplicação da lei de Hess. Para o ácido sulfúrico, temos, de acordo com a tabela apresentada:

$$H_2SO_4\ (l) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4.2H_2O\ (l)\ \Delta\ H_{sol} = -41{,}49\ kJ/mol$$

$$H_2SO_4\ (l) + 4\ H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4.4H_2O\ (l)\ \Delta\ H_{sol} = -54{,}06\ kJ/mol$$

Invertendo-se a primeira equação e somando-se com a segunda, teremos:

$$H_2SO_4.2H_2O\ (l) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4.4H_2O\ (l)\ \Delta\ H_{sol} = -12{,}57\ kJ/mol$$

Este é o calor de diluição associado ao processo de diluição de uma solução de ácido sulfúrico em água (1:2 – em proporção de móis) formando uma solução mais diluída (1:4).

Variação da entalpia de reação com a temperatura

A utilização de tabelas de calor de formação permite-nos calcular as variações de entalpia de grande parte das reações já estudadas, mas nas condições-padrão. Se uma reação procede a uma temperatura diferente – por exemplo, as reações envolvidas no metabolismo – teríamos que calcular a variação de entalpia da reação na temperatura considerada. Quando a faixa de temperatura não for muito ampla, a diferença normalmente é pequena, de modo que podemos considerar que a entalpia de reação praticamente não depende da temperatura, mas em cálculos mais precisos às vezes é necessário contabilizar tal dependência. A entalpia de reação a uma temperatura T_2 (ΔH_{T_2}) pode ser calculada a partir da entalpia de reação a uma dada temperatura T_1 (ΔH_{T_1}) quando se conhecem as capacidades caloríficas a pressão constante de cada espécie[10]:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p\ \Delta T \qquad (4.9),$$

onde ΔC_p é a soma das capacidades caloríficas molares a pressão constante dos produtos menos a soma das capacidades caloríficas molares a pressão constante dos reatantes, cada termo multiplicado pelo respectivo coeficiente estequiométrico, ou seja:

$$\Delta\ C_p = \sum_{PROD} \nu_i\ c_{p,i} - \sum_{REAT} \nu_i c_{p,i} \qquad (4.10).$$

EXEMPLO 4.5

Variação da entalpia de reação com a temperatura

Com base na tabela a seguir, calcule a entalpia da reação considerada no exemplo 4.3, a uma temperatura de 35 °C.

[10] Nesta equação, assume-se que as capacidades caloríficas são independentes da temperatura. Caso o intervalo de temperatura seja muito grande, esta aproximação pode não ser válida. Neste caso, o uso do cálculo diferencial e integral permite que se calcule ΔH_{T_2}: $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p\ dT$

Substância	CH_3COOH (l)	C_2H_5OH (l)	$CH_3COOC_2H_5$ (l)	H_2O (l)
$Cp_{\ 298K}$ ($J\ K^{-1}mol^{-1}$)	124,3	111,5	170,1	75,3

$\Delta\ C_p$ deve ser a soma das capacidades caloríficas dos produtos menos a soma das entalpias de reação dos produtos, ou seja:

$$\Delta\ C_p = [75{,}3 + 170{,}1] - [124{,}3 + 111{,}5] = +\ 9{,}6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = +\ 0{,}0096\ k\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

portanto:

$$\Delta H_{308} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \times 10\ K = -\ 2{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

ENTROPIAS DE MISTURA

Um processo de mistura espontâneo (ilustrado na Figura 4.6) é caracterizado pelo aumento da desordem e, portanto, pelo aumento da entropia. Pode-se mostrar que a variação de entropia associada ao processo de formação de uma mistura depende apenas dos números de móis de cada substância presente e dos logaritmos naturais de suas frações molares (Equação 4.11). Esta fórmula é válida somente para soluções ideais, que serão analisadas com mais detalhe posteriormente.

$$\Delta S = -R\sum_i n_i \ln x_i \qquad (4.11).$$

Essa variação de entropia é sempre positiva. No caso de uma mistura binária, teremos simplesmente:

$$\Delta S = -R[n_A \ln x_A + n_B \ln x_B] \qquad (4.12).$$

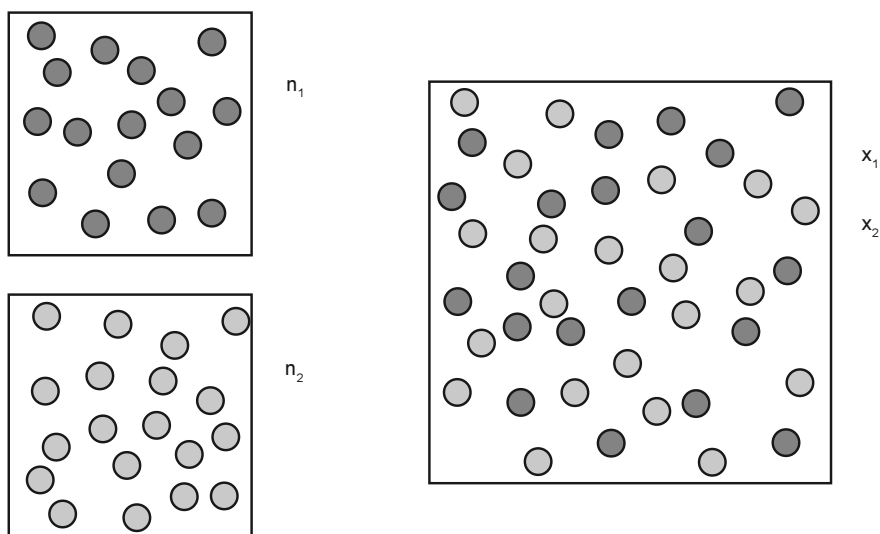



Figura 4.6 Formação de uma mistura binária.

EXEMPLO 4.6

Cálculos de entropia: entropia de mistura

Calcule a variação de entropia que acompanha a formação de 5 móis de ar, supondo que este seja constituído apenas de nitrogênio (80%) e oxigênio (20%).

Solução. Para 5 móis desta mistura, teremos 4 móis de nitrogênio e 1 mol de oxigênio. Assim, a aplicação da fórmula:

$$\Delta S = -R[n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$$

Resulta em:

$$\Delta S = -1{,}987 \text{cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}[4\text{mol} \ln 0{,}8 + 1\text{mol} \ln 0{,}2] = 4{,}97 \text{cal K}^{-1}$$

ENTROPIAS DE REAÇÃO

Tanto o primeiro princípio da termodinâmica, quanto o segundo podem ser aplicados ao estudo de sistemas onde se realizam transformações químicas. De fato, a combinação de ambos os princípios é imprescindível à compreensão da termodinâmica das reações. No Capítulo 2, foram discutidos os cálculos de entropia de sistemas simples. Agora, mostraremos os cálculos de entropias de reação.

De modo muito semelhante ao cálculo das entalpias de reação, as variações de entropia que acompanham as reações químicas podem ser calculadas a partir da soma das *entropias molares absolutas* dos produtos menos a soma das entropias molares absolutas dos reatantes, sendo que a entropia de cada espécie deve ser multiplicada pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico. Note-se que se trata de entropias absolutas e não de entropias de formação[11]. Assim sendo, as entropias absolutas tabeladas das substâncias simples como hidrogênio gasoso, carbono grafite, etc. *não são iguais a zero.* Para uma reação qualquer, nas condições-padrão, teremos:

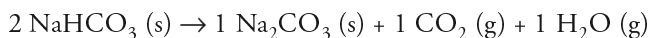
$$\Delta S^o_{reação} = \sum_{produtos} \nu_i \overline{S}_i^O - \sum_{reatantes} \nu_i \overline{S}_i^O \qquad (4.13),$$

onde ν_i indica o coeficiente estequiométrico do componente *i* na equação química balanceada.

Por exemplo, a reação

$$2\ NaHCO_3\ (s) \rightarrow 1\ Na_2CO_3\ (s) + 1\ CO_2\ (g) + 1\ H_2O\ (g)$$

possui

$$\Delta S^0_{reações} = \left(1 \times \overline{S}^o_{Na_2CO_3} + 1 \times \overline{S}^o_{CO_2} + 1 \times \overline{S}^o_{H_2O}\right) - 2 \times \overline{S}^o_{NaHCO_3}$$

Por motivos didáticos, os coeficientes iguais a 1 foram escritos explicitamente. A tabela a seguir mostra os valores das entropias absolutas dessas substâncias em condições ambiente.

[11] Nada impede o uso destas últimas, mas normalmente as tabelas contêm dados de entropias absolutas.

Substância	$\overline{S}°$(J K^{-1} mol^{-1})
Na_2CO_3 (s)	136
CO_2 (g)	213,6
H_2O (g)	188,7
$NaHCO_3$ (s)	155

Utilizando-se estes valores tabelados, teremos que $\Delta S^0_{reação}$ = 228,3 J · K^{-1}.

É sempre muito importante fazer estimativas qualitativas a respeito da entropia e tirar as conclusões. Na reação recém-mencionada, 2 móis de um sólido produzem, sob aquecimento, 1 mol de um sólido e 2 móis de um gás. Espera-se de fato um grande aumento da desordem do sistema, o que é confirmado pelo valor positivo de $\Delta S^0_{reação}$.

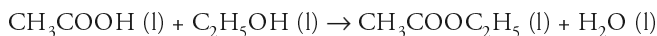
De modo semelhante ao caso da entalpia de reação, também a entropia de reação pode ser calculada, em qualquer temperatura, mediante o conhecimento das capacidades caloríficas de reatantes e produtos. Também aqui a diferença entre as entropias de reação em duas temperaturas, não muito distantes, é muito pequena e podemos considerar que a entropia de reação é, virtualmente, independente da temperatura. Cálculos mais precisos, porém, requerem que esta diferença seja computada. Supondo que ΔCp seja constante, independente da temperatura, teremos[12]

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta Cp \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (4.14)$$

EXEMPLO 4.7

Cálculo de entropia de reação

Com base na tabela a seguir, calcule as variações de entropia, a 25 °C e a 35 °C, envolvidas na seguinte reação:

$$CH_3COOH\ (l) + C_2H_5OH\ (l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5\ (l) + H_2O\ (l)$$

Substância	CH_3COOH (l)	C_2H_5OH (l)	$CH_3COOC_2H_5$ (l)	H_2O (l)
$\overline{S}°_{298K}$ (J K^{-1}mol^{-1})	159,8	160,7	259,4	69,9
$\overline{Cp}_{298K}$ (J K^{-1}mol^{-1})	124,3	111,5	170,1	75,3

A entropia da reação, a 298 K, deve ser a soma das entropias absolutas dos produtos menos a soma das entropias absolutas dos produtos, lidas diretamente da tabela, ou seja:

$$\Delta S°_{reação,\ 298\ K} = [259,4 + 69,9] - [159,8 + 160,7] = 8,8\ J\ K^{-1}mol^{-1}.$$

Para calcularmos as entropias de reação a 308 K, devemos considerar a variação das capacidades caloríficas (já calculada no exercício 4.5). Temos

$$\Delta C_p = +\ 9,6\ J\ K^{-1}mol^{-1} \Rightarrow \Delta S°_{reação,\ 308\ K} = \Delta S°_{reação,\ 298\ K} + \Delta C_p \ln (308/298) = 9,1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

[12] Semelhantemente, se Cp não for constante, teremos $\Delta S_{T2} = \Delta S_{T1} + \int \frac{\Delta Cp}{T} dT$.

EM DETALHE

O efeito da temperatura

A entalpia de reação pode ser expressa como uma função da temperatura, pressão e avanço da reação:

$$H = H(T,P,\xi) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi$$

Onde

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta H_{reação} = \sum_i \upsilon_i \tilde{H}_i$$

Os coeficientes v_i representam os coeficientes estequiométricos, porém com sinal negativo para os reatantes e sinal positivo para os produtos. Por meio das propriedades das diferenciais exatas, podemos mostrar que:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{reação}}{\partial T}\right) = \sum_i \left(\frac{\partial \tilde{H}_i}{\partial T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}_i}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i}\right) = \tilde{C}_{P,i}$$

Logo

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{reação}}{\partial T}\right) = \sum_i \nu_i \tilde{C}_{P,i} \equiv \Delta C_P$$

De onde

$$\Delta H_{reação,T_2} = \Delta H_{reação,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \mathrm{d}T$$

Quando ΔC_P for constante, esta fórmula reduz-se a:

$$\Delta H_{reação,T_2} = \Delta H_{reação,T_1} + \Delta C_P \Delta T$$

Para a entropia de reação, a dedução é análoga, apenas devemos, neste caso, considerar

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

O que leva a

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{reação}}{\partial T}\right) = \sum_i \nu_i \frac{\tilde{C}_{P,i}}{T} \equiv \frac{\Delta C_P}{T}$$

E, conseqüentemente, a

$$\Delta S_{reação,T_2} = \Delta S_{reação,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} \mathrm{d}T$$

Para ΔC_P for constante, neste caso, teremos:

$$\Delta S_{reação,T_2} = \Delta S_{reação,T_1} + \Delta C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ENERGIA LIVRE E EQUILÍBRIO

A energia livre de Gibbs é o vínculo fundamental entre a termodinâmica e o estudo do equilíbrio, além de fornecer um critério de espontaneidade, isto é, permitir que saibamos se um determinado processo tem tendência a ocorrer ou não.

Para exemplificar, consideremos a reação da decomposição térmica do bicarbonato de sódio:

$$2\ NaHCO_3\ (s) \rightarrow Na_2CO_3\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O\ (g)$$

Por meio de tabelas, podemos calcular tanto a entalpia quanto a entropia da reação. Os valores obtidos são $\Delta H^0_{reação} = 128$ kJ e $\Delta S^0_{reação} = 228$ JK^{-1}. Os aspectos energéticos – a entalpia – desfavoreceriam a reação, pois o conteúdo de entalpia dos produtos é maior que o conteúdo de entalpia dos reatantes – sendo necessário, portanto, fornecer calor para a reação ocorrer. Os aspectos entrópicos, contudo, favoreceriam a reação, pois há um grande aumento de desordem, devido à liberação de gases. A reação, então, ocorre ou não, uma vez que estes fatores jogam um contra o outro?

Para respondermos esta questão, devemos calcular ΔG^0, que é uma combinação de ambos, ΔH^0 e ΔS^0.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\ \Delta S^0 \qquad (4.15).$$

ΔG^0 será negativo, e a reação será espontânea, somente a altas temperaturas. Detalhando melhor: ΔG^0 será negativo a temperaturas suficientemente altas, de modo que $T\Delta S^0$ seja maior que ΔH^0. Esta resposta, porém, é incompleta. O cálculo acima mostra somente que $\Delta G^0 < 0$ a altas temperaturas em condições-padrão, ou seja, 1 bar, substâncias consideradas isoladas, etc. O que importa, porém, é saber se a reação ocorre, não nas condições-padrão, mas nas condições reais nas quais o sistema se encontra, que podem ser muito diferentes das condições-padrão. Precisamos calcular a variação de energia livre nestas condições reais (ΔG). De que modo, se as tabelas permitem apenas o cálculo de ΔH^0 e ΔS^0, e, portanto, de ΔG^0? Para tanto, é possível mostrar que ΔG pode ser calculado a partir de ΔG^0, mas, para chegar lá, algumas definições são necessárias, a começar pelo potencial químico e pela energia livre em uma mistura.

POTENCIAL QUÍMICO EM UMA MISTURA

Para uma substância pura, o potencial químico é simplesmente a energia livre molar de Gibbs expressa uma propriedade intensiva que cumpre, no equilíbrio químico, um papel análogo ao que a temperatura cumpre no equilíbrio térmico ou a pressão no equilíbrio mecânico.

$$\mu = \overline{G} = \frac{G}{n} \quad \Rightarrow \quad G = n\mu \qquad (4.16).$$

Para uma substância em uma mistura vale:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad (4.17)$$

Ou seja, para uma mistura binária formada apenas pelos componentes A e B, a energia livre total será expressa por:

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \qquad (4.18).$$

O potencial químico μ_i de uma substância em uma mistura mede a variação de energia livre devida à adição de 1 mol da substância ao sistema, a temperatura, a pressão e a composição constantes[13].

Conforme já foi visto, o potencial químico de um gás ideal é dado por:

$$\mu = \mu^O(T) + RT\ln\frac{P}{P^0} \qquad (4.19)\ ,$$

onde P^0 é uma pressão de referência, por exemplo, no estado-padrão, $P^0 = 1$ bar. Esta escolha faz com que o denominador seja numericamente igual a 1, podendo ser omitido, desde que se subentenda que a pressão deve ser expressa em bar. A Equação 4.19 passa a ser, então, escrita como:

$$\mu = \mu^O(T) + RT\ln P \qquad (4.20),$$

onde $\mu°(T)$ representa o potencial químico do gás ideal a 1 bar e na temperatura considerada, ou seja, em um estado-padrão dependente da temperatura.

Em uma mistura de gases ideais, o potencial químico de um componente da mistura gasosa irá depender da temperatura e da sua pressão parcial:

$$\mu_i = \mu_i^O\ (T) + RT\ln P_i \qquad (4.21),$$

onde $\mu_i°(T)$ representa o potencial químico do componente gasoso puro, sob pressão de 1 atm, na temperatura T considerada.

A extensão do conceito de gás ideal para uma mistura é o conceito de solução ideal. Solução ideal de duas substâncias A e B significa que as forças intermoleculares entre as moléculas de mesma ou de diferente espécie (ou seja, as forças A-A, B-B e A-B) são idênticas. Cada molécula comporta-se como se estivesse circundada de moléculas semelhantes a si mesmas. Para uma solução ideal, seja gasosa, líquida ou sólida, podemos expressar os potenciais químicos como funções simples das frações molares. O potencial químico de um componente de uma solução ideal será:

$$\mu_i = \mu_i^O\ (T,P) + RT\ln x_i \qquad (4.22),$$

onde $\mu_i°(T,P)$ representa o potencial químico do componente puro, na temperatura T e na pressão P consideradas.

Uma relação análoga, na verdade uma *relação de aplicabilidade geral*, pode ser obtida para soluções não-ideais, ou seja, soluções reais, considerando a atividade do componente no lugar da sua fração molar:

$$\mu_i = \mu_i^O\ (T) + RT\ln a_i \qquad (4.23).$$

[13] Na definição de potencial químico para uma mistura ou solução, devemos sempre especificar a composição, isto é, todas as concentrações das espécies. Além disto, definindo o potencial como a variação de energia livre causada pela adição de um componente, devemos ou considerar uma quantidade imensa de solução, de modo que a adição não modifique as concentrações ou então uma adição de uma pequena quantidade (infinitesimal) da substância em questão, para depois calcular o efeito proporcional da adição de 1 mol.

A *atividade* é uma espécie de "concentração efetiva". Para entender o que é uma concentração efetiva, podemos raciocinar do seguinte modo: as interações entre as moléculas em uma mistura fazem com que as suas propriedades sejam semelhantes a uma mistura ideal de uma concentração diferente. O sistema por assim dizer "sente" uma concentração efetiva que não é necessariamente igual à concentração real. A diferença é o coeficiente de atividade γ, que pode ser definido como

$$\gamma = \frac{atividade}{concentração} \qquad (4.24).$$

Dependendo da escolha do coeficiente de atividade e da aplicação, a atividade pode ser relacionada às concentrações molares c_i, às molalidades m_i ou às pressões parciais P_i (no caso de misturas gasosas) mediante os coeficientes de atividade adequados para cada caso. Para a relação entre a atividade e a concentração molar, teremos: $a_i = \gamma_i c_i$. Uma análise com maiores detalhes a respeito será vista no Capítulo 5. Para soluções diluídas, podemos substituir as atividades pelas concentrações ($a_i \approx c_i$) e, no caso de misturas gasosa, pelas pressões parciais ($a_i \approx P_i$). As substâncias puras nas condições-padrão (a 1 atm e na temperatura considerada) possuem atividade unitária.

ENERGIA LIVRE DE MISTURA

A formação de uma mistura a partir de componentes puros ocorre espontaneamente, sendo, portanto, caracterizada pela diminuição da energia livre de Gibbs. No estado inicial, temos os componentes puros. Para uma mistura binária, por exemplo, n_A móis de A e n_B móis de B. A energia livre de Gibbs inicial, antes de se misturarem os componentes, será:

$$G^{\circ}_{inic} = n_A \mu_A{}^{\circ} + n_B \mu_B{}^{\circ} \qquad (4.25).$$

Ao ser efetuada a mistura, a energia livre total do sistema passa a ser:

$$G_{fin} = n_A \mu_A + n_B \mu_B \qquad (4.26).$$

De modo que a variação de energia livre devida à mistura é

$$\Delta G_{mistura} = G_{fin} - G^{\circ}_{inic} = n_A(\mu_A - \mu_A{}^{\circ}) + n_B(\mu_B - \mu_B{}^{\circ}) \qquad (4.27).$$

Se a mistura for uma mistura ideal, teremos, para cada componente da mistura,

$$\mu_i - \mu_i^O = RT \ln x_i \qquad (4.28).$$

Ou seja,

$$\mu_A - \mu_A^O = RT \ln x_A \qquad \mu_B - \mu_B^O = RT \ln x_B,$$

logo, $\Delta G_{mistura}$ será expresso por:

$$\Delta G_{mistura} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = nRT\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (4.29)$$

ou, como $x_B = 1 - x_A$:

$$\Delta G_{mistura} = nRT\,[x_A \ln x_A + (1 - x_A)\ln(1 - x_A)] \qquad (4.30).$$

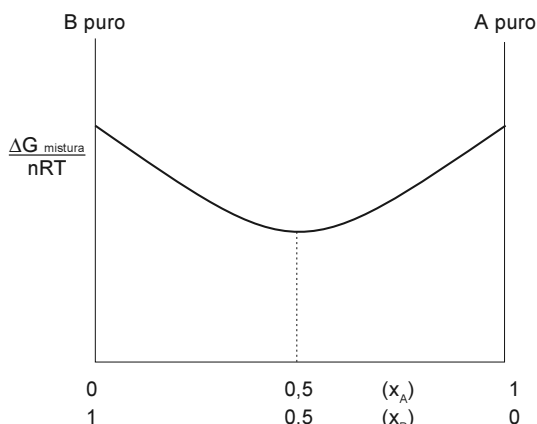



Figura 4.7 Energia livre em função da fração molar, para uma mistura ideal.

A variação de energia livre devida à mistura, no caso de uma mistura ideal, pode ser representada graficamente, conforme mostrado na Figura 4.7.

Esta representação mostra de forma bastante clara a espontaneidade do processo de formação de uma mistura ideal. Tanto a adição de componente A ao componente B puro quanto a adição de componente B ao componente A puro têm como efeito uma diminuição na energia livre de Gibbs do sistema, ou seja, o processo é espontâneo. O mínimo da energia livre será em uma mistura equimolar, ou seja, $x_A = x_B = 0{,}5$.

Para o caso genérico de uma mistura de vários componentes,

$$\Delta G_{mistura} = nRT\sum_i x_i \ln x_i = -T\Delta S_{mistura} \qquad (4.31),$$

ou seja

$$\Delta H_{mistura,ideal} = 0 \qquad (4.32).$$

Uma mistura ideal é, portanto, atérmica (não há absorção ou liberação de calor quando da mistura), ou seja, a formação de uma mistura ideal é um fenômeno meramente entrópico, não-entálpico, devido apenas à desordem (entropia) e não à energia.

EXEMPLO 4.8

Cálculos de energia livre: energia livre de mistura

Calcule a variação de energia livre que acompanha a formação de 5 móis de ar, supondo que este seja constituído apenas de nitrogênio (80%) e oxigênio (20%), como no exercício 4.6.

Solução.

Assim, a aplicação da fórmula:

$$\Delta G = RT\left[n_A \ln x_A + n_B \ln x_B\right]$$

Resulta em:

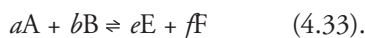
$$\Delta G = 1{,}987\,\text{cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K} \times \left[4\text{mol} \times \ln 0{,}8 + 1\text{mol} \times \ln 0{,}2\right] = -1.482\ cal$$

ENERGIA LIVRE DE REAÇÃO, A ISOTERMA DE REAÇÃO

Em um sistema onde se processa uma reação química, temos uma mistura de espécies e, além disso, uma conversão contínua de algumas espécies em outras espécies.

Uma reação química, a temperatura e a pressão constantes,[14] irá proceder espontaneamente (irreversivelmente) se a variação de energia livre de Gibbs a ela associada for negativa ($\Delta G_{T,P} < 0$). Se, contudo, $\Delta G_{T,P} = 0$, a reação irá transcorrer em equilíbrio (reversivelmente). A termodinâmica, por meio de valores tabelados de ΔH^o e ΔS^o permite-nos o cálculo de ΔG^o, o qual, contudo, não nos informa da espontaneidade da reação, uma vez que uma reação, via de regra, não se processa nas condições-padrão, pois evidentemente não podemos negligenciar as interações entre as moléculas. Para podermos discutir a espontaneidade de uma reação, temos que calcular ΔG a partir de ΔG^o, como se demonstra a seguir.

Considerando a equação química genérica:

$$aA + bB \rightleftharpoons eE + fF \qquad (4.33).$$

A variação de energia livre causada pela conversão de reatantes em produtos, que pode ser interpretada como o desnível em energia livre entre produtos e reatantes, sendo expressa como a soma da energia livre dos produtos menos a soma da energia livre dos reatantes, em função dos potenciais químicos:

$$\Delta G_{reação} = e\mu_E + f\mu_F - (a\mu_A + b\mu_B) \qquad (4.34),$$

ou seja,

$$\Delta G_{reação} = \sum_{PROD} \nu_i \mu_i - \sum_{REAT} \nu_i \mu_i \qquad (4.35).$$

A variação correspondente de energia livre que acompanharia a conversão de reatantes em condições-padrão a produtos em condições-padrão seria:

$$\Delta G^O_{reação} = \sum_{PROD} \nu_i \mu_i^O - \sum_{REAT} \nu_i \mu_i^O \qquad (4.36)$$

Subtraindo-se a segunda expressão da primeira obtém-se

$$\Delta G_{reação} - \Delta G^O_{reação} = \sum_{PROD} \nu_i (\mu_i - \mu_i^O) - \sum_{REAT} \nu_i (\mu_i - \mu_i^O) \qquad (4.37)$$

Inserindo-se a relação entre o potencial químico e o potencial químico-padrão em uma solução real ($\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_1$), teremos, de modo análogo ao da dedução da Equação 4.29:

$$\Delta G_{reação} - \Delta G^O_{reação} = \sum_{PROD} \nu_i RT \ln a_i - \sum_{REAT} \nu_i RT \ln a_i$$

Considerando as propriedades dos logaritmos:

$a \ln b = \ln b^a$,
$\ln b + \ln c = \ln bc$,
$\ln b - \ln c = \ln (b/c)$.

Depois de alguma manipulação algébrica, resulta, para a equação genérica considerada:

$$\Delta G_{reação} = \Delta G^O_{reação} + RT \ln \frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b} \qquad (4.39)$$

[14] Na ausência de trabalho útil.

O ΔG depende não apenas de $\Delta G°$, mas, também, das concentrações dos reatantes e produtos, expressas em termos de atividades. Mais especificamente, a dependência de ΔG em relação às concentrações envolve o *quociente entre as atividades* – Q.

$$Q = \frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b} \qquad (4.40)$$

A equação que relaciona ΔG a $\Delta G°$ e às atividades pode ser, portanto, expressa como:

$$\Delta G_{reação} = \Delta G^O_{reação} + RT \ln Q \qquad (4.41)$$

Esta equação é uma das mais importantes da físico-química e chama-se *isoterma de reação*, uma vez que descreve a espontaneidade (e o equilíbrio, como veremos adiante) de uma reação química a uma dada temperatura. De um modo geral, podemos aproximar, em soluções diluídas, as atividades pelas concentrações e expressar o *quociente entre as concentrações* como

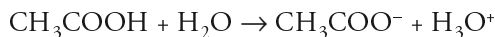
$$Q = \frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b} \approx \frac{c_E^e c_F^f}{c_A^a c_B^b} = \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \qquad (4.42)$$

e, em misturas gasosas, as atividades pelas pressões parciais e expressar o *quociente entre as pressões parciais* como:

$$Q = \frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b} \approx \frac{P_E^e P_F^f}{P_A^a P_B^b} \qquad (4.43)$$

Este quociente depende, pois, das concentrações ou das pressões parciais de reatantes e produtos – da composição do sistema, portanto – e pode assumir qualquer valor entre – ∞ e + ∞. Ele mede, por assim dizer, "em que ponto" está a reação; eis que, se Q possui um valor muito grande, significa que no meio reacional há predominância de produtos sobre os reatantes. Se o valor de Q for pequeno, significa que há predominância de reatantes.

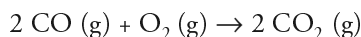
Para a reação:

$$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

Podemos expressar o quociente de atividades como:

$$Q = \frac{a_{(CH_3COO^-)} a_{(H_3O^+)}}{a_{(CH_3COOH)} a_{(H_2O)}} \approx \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

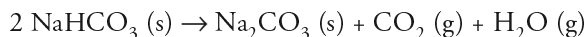
uma vez que a atividade da água pode ser considerada como unitária (a = 1) e as demais atividades, aproximadas pelas concentrações molares.

De modo análogo, para a reação em fase gasosa:

$$2\ CO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g)$$

teríamos

$$Q = \frac{a^2_{(CO_2)}}{a^2_{(CO)} a_{(O_2)}} \approx \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO} P_{O_2}}$$

O seguinte equilíbrio heterogêneo:

$$2\ NaHCO_3\ (s) \rightarrow Na_2CO_3\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O\ (g)$$

possuirá um quociente de atividades expresso por:

$$Q = \frac{a_{(Na_2CO_3)} a_{(CO_2)} a_{(H_2O)}}{a^2_{(NaHCO_3)}} \approx P_{(CO_2)} P_{(H_2O)}$$

assumindo-se atividades unitárias para os sólidos e atividades iguais às pressões parciais para os componentes gasosos.

EQUILÍBRIO E CONSTANTE DE REAÇÃO

A equação fundamental (4.41) que constitui a ligação entre a termodinâmica e o estudo do equilíbrio pode, assim, ser escrita como

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q \qquad (4.44),$$

omitindo-se o subscrito que indica tratar-se da energia livre de reação[15]. Quando se parte de reatantes puros, no início da reação o numerador é zero, ou seja $Q = 0$ e, então, $\ln Q = -\infty$ e, portanto, há uma extrema tendência para a reação ocorrer. Quando Q é muito pequeno, o termo $RT \ln Q$ é negativo e tem um valor absoluto suficiente para fazer com que a soma $\Delta G^o + RT \ln Q$ seja negativa, de modo que a reação tende a ocorrer. À medida que reatantes são convertidos em produtos, ΔG – inicialmente negativo – aproxima-se de zero, ou seja, da *situação de equilíbrio*. "Além do equilíbrio", a energia livre volta a aumentar, pois o termo $RT \ln Q$ torna-se positivo e cada vez maior. Esta situação é ilustrada na Figura 4.8.

Figura 4.8 Energia livre em função do avanço da reação.

No equilíbrio $\Delta G = 0$ e o quociente das atividades, Q assume um valor que depende apenas de ΔG^o e da temperatura, sendo chamado de *constante de equilíbrio K*. Em tais condições, temos, portanto:

$$0 = \Delta G^O + RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta G^O}{RT} \qquad (4.45),$$

[15] De forma mais exata, o que $\Delta G_{reação}$ mede não é uma diferença ou variação real, mas sim um desnível (variação virtual), ou, para ser mais exato, mede o quanto iria variar a energia livre do sistema por unidade de avanço da reação, ξ, ou seja, $\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$. Logo, ΔG mede a inclinação de uma tangente à curva de G *versus* avanço da reação (Figura 4.8).

o que também pode ser expresso por:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^O}{RT}} \qquad (4.46).$$

Como resultado, temos que a constante de equilíbrio – que é a expressão do quociente das atividades *no equilíbrio* –

$$K = \left(\frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b} \right)_{equil} \qquad (4.47)$$

pode ser calculada a partir de simples dados termodinâmicos.

Por exemplo, uma reação simples

$$A \rightleftharpoons B$$

que tenha $\Delta G°$ = + 15 kcal/mol terá uma constante de equilíbrio igual a:

$$K = e^{-\frac{15000 cal\ mol^{-1}}{1{,}987 cal\ mol^{-1} K^{-1} \times 298 K}} = 9{,}96 \times 10^{-12}$$

o que significa que, quando se parte, por exemplo, de uma concentração 1 mol/l de A, teremos, no equilíbrio, uma concentração extremamente pequena de B. De fato, embora $\Delta G°$ não meça diretamente a espontaneidade de um processo, esta grandeza fornece um forte indício a respeito da posição do equilíbrio. Se $\Delta G°$ é grande e positivo, significa que a posição do equilíbrio será próxima à dos reatantes. $\Delta G°$ bastante negativo significa que o equilíbrio se encontra bastante próximo aos produtos. Esta situação encontra-se exemplificada na Figura 4.9.

A expressão de equilíbrio pode ser escrita também como

$$\Delta G° = -R\,T \ln K \qquad (4.48),$$

onde, desta vez, está sendo enfatizado que o conhecimento do valor da constante de equilíbrio K permite o cálculo de $\Delta G°$.

O conhecimento de $\Delta G°$ (e K) também permite descrever a reação inversa. Se a reação descrita anteriormente,

$$A \rightleftharpoons B,$$

tem $\Delta G°$ = + 15 kcal/mol, então obviamente a reação inversa

$$B \rightleftharpoons A$$

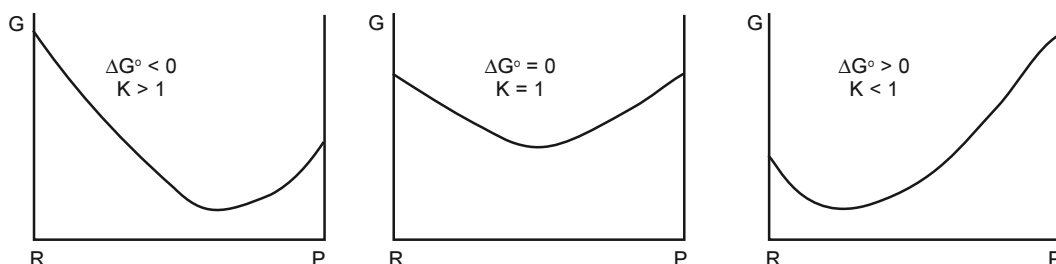



Figura 4.9 Dependência da posição relativa de equilíbrio em função de ΔGº.

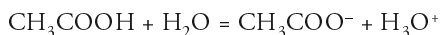
terá ΔG^o = – 15 kcal/mol. A constante de equilíbrio também pode ser facilmente calculada:

$$K_{inverso} = \frac{1}{K_{direto}} = 1{,}004 \times 10^{11}$$

EXEMPLO 4.9

Cálculos de equilíbrio[16]

A variação de energia livre padrão de Gibbs para a reação de dissociação do ácido acético:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

é de ΔG^o = 27,1 kJ mol $^{-1}$.

Calcular em que direção será espontânea a reação quando:

a) $[CH_3COO^-]$ = 1,0 M, $[H_3O^+]$ = 1,0 M e $[CH_3COOH]$ = 1,0 × 10 $^{-3}$ M.

b) $[CH_3COO^-]$ = 1,0 × 10 $^{-3}$ M, $[H_3O^+]$ = 0,5 × 10 $^{-3}$ M e $[CH_3COOH]$ = 1,0 M.

c) Calcular as concentrações de todas as espécies e o pH no equilíbrio quando se parte de uma solução 1,0 M em ácido acético.

Para o item a)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

O que significa que a reação, na direção na qual está escrita, não é espontânea. O processo reverso será espontâneo: nesta mistura, o acetato tenderá a reagir com o hidrônio formando ácido acético.

Para o item b)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$\Delta G = 27100 + 8{,}314 \times 298 \times \ln \frac{1{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}5 \times 10^{-3}}{1{,}0} = -8{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

O ΔG negativo indica que a reação será espontânea na direção indicada. O ácido acético tenderá a dissociar-se e formar mais hidrônio e acetato.

Para o item c)

Primeiro, devemos calcular a constante de equilíbrio:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{27100}{8{,}314 \times 298}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Após, o cálculo das concentrações, segue um esquema geral: primeiro, a expressão das concentrações iniciais; depois, a variação e, por fim, as concentrações no equilíbrio.

	$CH_3COOH + H_2O$	= CH_3COO^-	+ H_3O^+
Inicial	1,0	0	0
Variação	-x	+x	+x
Equilíbrio	1,0 – x	x	x

[16] Um maior detalhamento em relação aos cálculos de equilíbrio pode ser encontrado em livros de química geral.

Portanto,

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{1{,}0 - x}$$

Como K = $1{,}8 \times 10^{-5}$, segue que $x = 4{,}24 \times 10^{-3}$ M. As concentrações serão, pois:

$[CH_3COO^-] = 4{,}24 \times 10^{-3}$ M, $[H_3O^+] = 4{,}24 \times 10^{-3}$ M e $[CH_3COOH] \approx 1{,}0$ M. O pH será 2,37.

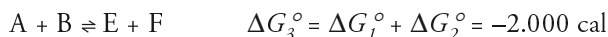
ACOPLAMENTO E COMBINAÇÃO DE REAÇÕES

Como ressaltado na seção anterior, ΔG^o não fornece o critério de espontaneidade como o faz ΔG. De fato, uma reação com ΔG^o positivo pode ocorrer, mas somente até uma limitada extensão. Para muitas reações de importância na química sintética ou farmacêutica e, principalmente, nas reações da bioquímica, uma reação pode ser conduzida até uma extensão muito maior que a "normal" mediante o seu *acoplamento com outra reação*. Por exemplo, se tivermos o seguinte par de reações:

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad \Delta G_1^o = -7.000 \text{ cal}$$

$$C + D \rightleftharpoons E + F \qquad \Delta G_2^o = +\ 5.000 \text{ cal}$$

Podemos somá-las, resultando

$$A + B \rightleftharpoons E + F \qquad \Delta G_3^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o = -2.000 \text{ cal}$$

Somando-se as reações, somam-se as variações de energia livre-padrão, de um modo semelhante ao da lei de Hess. O efeito é que a reação mais espontânea pode ser acoplada a uma reação menos espontânea, resultando uma reação espontânea, com uma elevada constante de equilíbrio. Uma combinação semelhante também poderia ser feita diretamente com as constantes de equilíbrio. Neste caso, teríamos $K_3 = K_1K_2$.

Deve ser compreendido, aqui, que o acoplamento de uma reação com outra produz uma terceira reação. *No exemplo, a constante de equilíbrio da reação considerada (K_2) não se altera, mas as quantidades das substâncias envolvidas podem-se alterar.* Não há contradição nesta afirmação, pois existem, na situação de acoplamento, mais espécies no sistema do que na ausência de acoplamento.

Para que haja um acoplamento real da reação não basta a soma "termodinâmica" das reações, mas é necessário que elas partilhem de alguma etapa elementar mecanística (acoplamento cinético). Mais detalhes a esse respeito, bem como sobre a discussão do parágrafo anterior, veja no artigo de J. N. Spencer.[17]

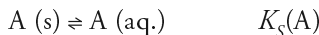
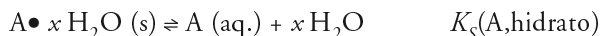
Uma importante aplicação bioquímica deste princípio de acoplamento de reações encontra-se no acoplamento da hidrólise de ATP (trifosfato de adenosina) formando ADP (difosfato de adenosina) – um processo com ΔG^o altamente negativo – com outras reações de importância metabólica. Processos como a formação da urina e a síntese de proteínas, por exemplo, processam-se com variação positiva da energia

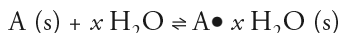
[17] J. N. Spencer. "*Competitive and Coupled Reactions*", *J. Chem. Educ.* **69**, 281 (1992).

livre de Gibbs, de modo que é necessário o acoplamento a um processo fortemente espontâneo.[18]

A combinação de reações é também importante na descrição da termodinâmica de hidratos[19]. Considere a solubilidade aquosa K_S(A) de um composto orgânico *A*.

$$A\,(s) \rightleftharpoons A\,(aq.) \qquad K_S(A)$$

bem como de seu hidrato:

$$A\bullet\, x\, H_2O\,(s) \rightleftharpoons A\,(aq.) + x\, H_2O \qquad K_S(A,\text{hidrato})$$

A soma da primeira reação com o inverso da segunda resulta na reação de hidratação:

$$A\,(s) + x\, H_2O \rightleftharpoons A\bullet\, x\, H_2O\,(s)$$

cuja constante de equilíbrio deve ser, portanto,

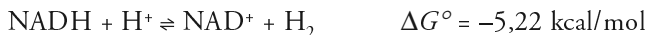
$$K = \frac{K_S(A)}{K_S(A,hid)} \qquad (4.49)$$

Logo, a energia livre de hidratação é simplesmente calculada a partir das solubilidades do sal hidratado e do anidro:

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{K_S(A,hid)}{K_S(A)} \qquad (4.50)$$

VARIAÇÃO DE ΔG^o COM O pH: $\Delta G^{o\prime}$

A variação da energia livre de Gibbs depende, como já visto, do "contexto químico", de modo que em uma reação envolvendo hidrônio ou hidroxila teremos que ΔG^o dependerá do pH. De fato, uma reação química de importância biológica dificilmente ocorrerá em condições-padrão (concentração [H⁺] = 1 M), pois o pH correspondente seria zero. Mais útil é definir um padrão para o pH 7, ou seja, concentração $[H^+] = 1\times10^{-7}$ M. ΔG^o nas "novas condições-padrão" de pH = 7 recebe o símbolo de $\Delta G^{o\prime}$. A relação entre ΔG^o e $\Delta G^{o\prime}$ pode ser facilmente demostrada de acordo com um exemplo, o equilíbrio entre as formas reduzida e oxidada do NAD (nicotinamida adenina dinucleotídeo):

$$NADH + H^+ \rightleftharpoons NAD^+ + H_2 \qquad \Delta G^o = -5{,}22 \text{ kcal/mol}$$

A variação de energia livre será:

$$\Delta G = \Delta G^O + RT \ln \frac{[NAD^+]\,p(H_2)}{[NADH][H^+]}$$

Nas "novas condições-padrão", nas quais todas as atividades são unitárias, menos $[H^+]$, teremos:

$$\Delta G^{O'} = \Delta G^O + RT \ln \frac{1\times1}{1\times[H^+]} = \Delta G^O + 2{,}303RT \log \frac{1}{[H^+]}$$

[18] Para mais detalhes a respeito de acoplamento de reações no contexto da bioquímica, ver o livro de Voet et al.

[19] Ver Florence e Attwood, p.19.

ou seja, para esta reação:

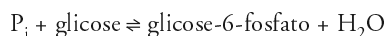
$$\Delta G^{O'} = \Delta G^{O} + 2{,}303RT\,\text{pH}$$

De modo que para pH 7 teremos e $\Delta G^{o'}$ = + 4,33 kcal/mol. Em pH 7 a reação será muito menos espontânea do que nas condições-padrão.

EXEMPLO 4.10

Acoplamento de reações

A reação

$$P_i + \text{glicose} \rightleftharpoons \text{glicose-6-fosfato} + H_2O$$

(P_i indica fosfato inorgânico) tem uma energia livre-padrão de $\Delta G^{o'}$ = + 13,8 kJ/mol. Qual a constante de equilíbrio desta reação a 37 °C e pH 7? O que se pode dizer da tendência desta reação ocorrer? No organismo humano, esta reação está acoplada com a reação

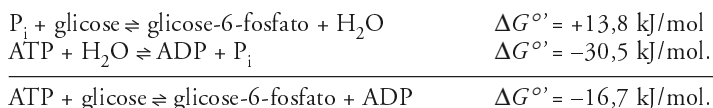
$$ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P_i \qquad \Delta G^{o'} = -30{,}5 \text{ kJ/mol.}$$

Qual será a reação resultante? Qual o seu ΔG^{o}? Qual a sua constante de equilíbrio?

A constante de equilíbrio pode ser calculada por:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{13800}{8{,}314\times 310}} = 4{,}73\times 10^{-3}$$

A reação resultante da combinação de ambas as reações será:

P_i + glicose ⇌ glicose-6-fosfato + H_2O	$\Delta G^{o'}$ = +13,8 kJ/mol
ATP + H_2O ⇌ ADP + P_i	$\Delta G^{o'}$ = –30,5 kJ/mol.
ATP + glicose ⇌ glicose-6-fosfato + ADP	$\Delta G^{o'}$ = –16,7 kJ/mol.

O que resultará em uma constante de equilíbrio de $K = 6{,}52 \times 10^2$. A comparação quantitativa direta entre as quantidades de glicose e glicose-6-fosfato, em um e outro caso, não é possível sem que se conheçam as quantidades de ATP e ADP. É necessária, portanto, cautela na interpretação, uma vez que as constantes de equilíbrio, em um e outro caso, referem-se a processos globais diferentes.

VARIAÇÃO DE *K* COM A TEMPERATURA

A temperatura tem um grande efeito sobre ΔG^{o} e K e, assim, sobre a posição de equilíbrio de uma reação. Este fato tem uma importância fundamental na química sintética, pois o controle de temperatura pode ser crucial para que um determinado produto seja ou não formado.

Nem sempre temos dados tabelados referentes à temperatura na qual queremos saber se uma reação ocorre ou não (e, caso ocorra, até que extensão). Se a variação de entalpia-padrão da reação for constante ao longo de um intervalo adequado de temperatura, é possível mostrar que:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{O}}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{O}}{R} \qquad (4.51).$$

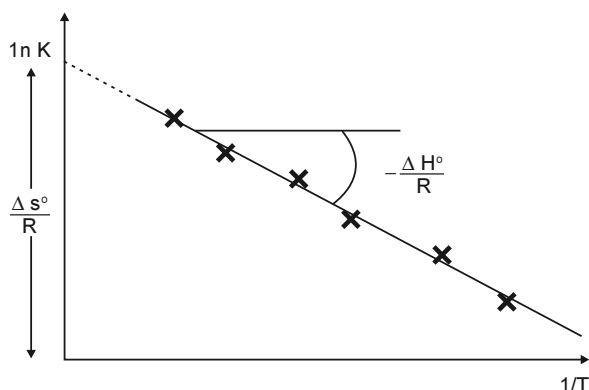



Figura 4.10 Cálculo de ΔH° e ΔS° a partir de valores da conta constante de equilíbrio em diferentes temperaturas.

Essa equação permite-nos calcular a constante de equilíbrio de uma reação a qualquer temperatura, a partir do conhecimento de $\Delta H°$ e $\Delta S°$. Outro modo de usar esta equação consiste em, a partir de valores conhecidos (por exemplo, valores experimentais) de K, determinar graficamente $\Delta H°$ e $\Delta S°$.

Um gráfico de ln K *versus* o inverso da temperatura, conforme mostrado na Figura 4.10, terá como inclinação ($-\Delta H°/R$) e como coeficiente linear ($\Delta S°/R$).

O conhecimento de $\Delta H°$ permite o cálculo da constante de equilíbrio em qualquer temperatura, se ela for conhecida em uma dada temperatura. De modo similar, o conhecimento da constante de equilíbrio em duas temperaturas permite calcular $\Delta H°$. A equação correspondente pode ser encontrada de diversas formas equivalentes nos livros-texto, sendo as mais comuns:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^O}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad (4.52a)$$

e

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^O}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right) \qquad (4.52b)$$

onde K_1 é a constante de equilíbrio na temperatura T_1 e K_2 é a constante de equilíbrio na temperatura T_2. Se a reação for endotérmica (isto é, se $\Delta H° > 0$) e se $T_2 > T_1$, então teremos $K_2 > K_1$. A constante de equilíbrio será maior na temperatura maior, ou seja, o equilíbrio na nova temperatura estará mais próximo dos produtos. Esta predição está de acordo com o princípio de Le Chatelier aplicado ao efeito da temperatura nas reações químicas, de acordo com o qual o aquecimento favorece o deslocamento do equilíbrio na direção em que a reação é endotérmica.

EXEMPLO 4.11

Efeito da temperatura na constante de equilíbrio

A isomerização do octano e a isooctano possui, nas condições-padrão, $\Delta G° = -3{,}9$ kJ/mol e $\Delta H° = -16{,}8$ kJmol^{-1}. Calcule a constante de equilíbrio da reação a 25 e a 75 °C.

A 25 °C, podemos calcular utilizando a Equação 4.43.

$$K = e^{-\frac{\Delta G°}{RT}} = e^{-\frac{-3900}{8{,}314\times 298}} = 4{,}83$$

Para calcular a constante de equilíbrio em uma nova temperatura, podemos empregar a Equação 4.52:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^O}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \Leftrightarrow \ln\frac{K_2}{4{,}83} = -\frac{(-16800)}{8{,}314}\left(\frac{1}{348}-\frac{1}{298}\right)$$

De onde se chega a $K_2 = 1{,}82$.

ΔGº EM REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Em reações eletroquímicas, seja no contexto de células galvânicas ou eletrolíticas seja no contexto de reações de oxirredução, muitas das quais possuem elevada importância bioquímica, a energia livre de reação pode ser relacionada com a *diferença de potencial ou força eletromotriz* ξ associada à reação, caso ela seja escrita como soma de duas *semi-reações* que possam ser conduzidas em eletrodos adequados. Se a força eletromotriz resultante ξ for medida em volts, teremos que a energia livre, que corresponde ao trabalho elétrico útil envolvido no processo, depende diretamente desta força eletromotriz:

$$\Delta G = w_{el} = -nF\xi \qquad (4.53),$$

onde n é o número de elétrons transferidos e F é a constante de Faraday, cujo valor é 23062 cal V^{-1} mol^{-1} = 96500 $JV^{-1}mol^{-1}$ = 96 500 C · mol^{-1}. Para condições-padrão teremos:

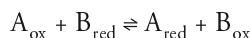
$$\Delta G^o = -nF\xi^o \qquad (4.54).$$

A reação em questão, porém, não necessita *de fato* ocorrer em uma célula eletrolítica ou galvânica, mas pode ser apenas "conceitualmente" decomposta em duas reações eletroquímicas. Por exemplo, no organismo humano, a oxidação do succinato para fumarato, está acoplada a uma redução de oxigênio à água, com $\xi^o = 0{,}783$ V.

Para condições diferentes das condições-padrão, a força eletromotriz ou diferença de potencial deve ser calculada pela *equação de Nernst*, que leva em conta a composição do sistema por meio do quociente de atividades, Q.

$$\xi = \xi^0 - \frac{RT}{nF}\ln Q \qquad (4.55).$$

Vamos considerar uma reação de oxirredução genérica, com transferência de n elétrons, onde, na reação direta, a espécie A se reduz (e atua como oxidante) e a espécie B se oxida (e atua como redutor):

$$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$$

Neste caso, a equação de Nernst pode ser escrita como:

$$\xi = \xi^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{A,red}a_{B,ox}}{a_{A,ox}a_{B,red}} \qquad (4.56).$$

As atividades podem ser substituídas pelas concentrações, em caso de soluções diluídas ou cálculos menos precisos. O valor real de ξ depende não apenas do seu

valor nas condições-padrão ξ^o, mas também da composição do sistema. Um valor positivo de ξ implica um valor negativo de ΔG, ou seja, um processo espontâneo.

Substituindo os valores das constantes, expressando o quociente das atividades de modo genérico e particularizando para 25 °C, obteremos a equação:

$$\xi = \xi^0 - \frac{0{,}0592}{n} \ln \frac{a_{produtos}}{a_{reatantes}} \qquad (4.57).$$

PARTICULARIDADES DA TERMODINÂMICA EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

A termodinâmica pode ser aplicada a qualquer tipo de sistema, inclusive os seres vivos e suas partes constituintes, células, tecidos, órgãos. Apesar das "propriedades" dos seres vivos se manterem constantes com o tempo[20], os seres vivos não são sistemas em equilíbrio, mas, sim, sistemas termodinâmicos abertos em estado estacionário. Quando os processos biológicos atingirem o equilíbrio termodinâmico, as transformações tenderão a cessar. Na verdade, a própria vida depende desta tendência em direção ao equilíbrio, porém sem nunca atingi-lo.

Os seres vivos são, ademais, sistemas extremamente dinâmicos. Um exemplo: ao longo de um mês, um adulto produz uma quantidade de calor de cerca de 10^5 kcal, mais ou menos o equivalente à combustão de 25 kg de glicose, e consome cerca de 20.000 litros de oxigênio. Não obstante, tanto a concentração de glicose quanto a de oxigênio no sangue mantêm-se praticamente inalteradas.

[20] Nem todas, a bem da verdade.

5

Soluções e propriedades coligativas

Uma solução é um sistema monofásico com mais de um componente, ou seja, uma mistura homogênea de várias espécies químicas. Existem soluções em todos os estados de agregação: soluções gasosas, líquidas e sólidas. O constituinte presente em maior quantidade é denominado solvente e os demais são chamados de solutos. Quando o líquido de dissolução é a água, por convenção, a mesma é considerada o solvente, independente da proporção na qual se encontra. Em outros casos, a distinção é arbitrária ou desnecessária.

Deteremos a análise a soluções líquidas nas quais o soluto não é volátil. Além disto, consideraremos primeiramente o caso de *soluções ideais,* cujo comportamento depende do número de moléculas de soluto presentes e não da sua natureza. Após o estudo destas soluções, passaremos a estudar soluções não-ideais e soluções eletrolíticas[1]. As soluções contendo solutos voláteis serão analisadas com mais detalhes posteriormente.

FORMAS DE EXPRESSAR CONCENTRAÇÃO

Uma vez que uma solução é um sistema de vários componentes, devemos usar índices (*i*) para indicar os diferentes componentes. A convenção mais usada reserva o índice (1) para o solvente e os índices (i = 2, 3,...n) para o(s) soluto(s) presente(s). A concentração de uma solução, ou seja, a composição em termos de solvente e soluto, pode ser expressa em uma série de formas diferentes:

Fração molar – quociente ou razão entre o número de móis da espécie (n_i) e o número total de móis do sistema (n_{tot}).

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \qquad (5.1).$$

Fração mássica – quociente entre a massa da espécie (m_i) e a massa total da solução (m_{tot}).

$$x'_i = \frac{m_i}{m_{tot}} \qquad (5.2).$$

[1] Soluções eletrolíticas são aquelas nas quais os solutos são eletrólitos, isto é, substâncias que se dissociam formando íons em solução, os quais conduzem a corrente elétrica.

Molaridade – quociente entre o número de móis da espécie (n_i) e o volume da solução (V), expresso em litros.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \qquad (5.3).$$

Molalidade – quociente entre o número de móis da espécie (n_i) e a massa de solvente (m_1), expressa em kg.

$$m_i = \frac{n_i}{m_1} \qquad (5.4).$$

Concentração "em peso" – (ou em termos percentuais) massa da espécie por unidade de volume de solução:

$$(\%w/V)_i = \frac{m_i}{V\,(mL)} \times 100 \qquad (5.5).$$

Além destas, no âmbito farmacêutico é bastante freqüente expressar a concentração em outras relações em termos percentuais. Em tais casos, recomenda-se especificar se a relação é massa/massa (m/m), massa/volume *(m/V)*, volume/massa *(V/m)* ou volume/volume *(V/V)*. Por convenção, quando se omitem as unidades, entende-se que a relação é *(m/V)*.

EXEMPLO 5.1

O xarope simples de sacarose é uma solução saturada que contém 850 g de sacarose em cada 1000 mL de solução. Sabendo que a massa molecular da sacarose é 342,30 g mol^{-1} e que a densidade da solução, a 25 °C, é 1,311 g mL^{-1}, expresse a concentração desta solução nas diferentes formas.

Resposta:

Um litro de solução, de densidade 1,311 g mL^{-1} pesa 1311 g. Desses, 850 g correspondem à sacarose e, portanto, 461 g à água.

Fração molar – Sendo $\bar{M}_{sacarose} = 342,30$ e a $\bar{M}_{água} = 18,02$, o número de móis presentes na solução será:

Para sacarose: 850/342,3 = 2,483; e para água: 461/18,02 = 25,583. A soma total de móis corresponde a 2,483 + 25,583 = 28,066 móis.

As frações molares resultantes serão:

$$x_{sacarose} = \frac{2,483}{28,066} = 0,088; \; x_{água} = \frac{25,583}{28,066} = 0,912$$

Fração mássica

$$x'_{sacarose} = \frac{850\,g}{1311 g} = 0,648; \; x'_{água} = \frac{461\,g}{1311 g} = 0,352$$

Molaridade –

$$c_{sacarose} = \frac{2,483\,\text{mol}}{1\text{L}} = 2,483\,\text{mol L}^{-1}$$

Molalidade –

$$m_{sacarose} = \frac{2,483\,\text{mol}}{0,461\,\text{kg}} = 5,386\ \text{molal}$$

EM DETALHE

Relações entre as diferentes formas de expressar concentração

As diferentes formas de expressar concentração estão de tal modo inter-relacionadas que o conhecimento de uma permite calcular as outras, desde que disponhamos de informação suficiente (densidade, volume). As inter-relações assumem uma forma sobremaneira simples quando a solução for suficientemente diluída. Nas relações a seguir, as propriedades referentes ao solvente estão indicadas com o índice (1), às referentes ao soluto com o índice (2) e as referentes ao sistema, como um todo (número total de móis, massa total, etc.) sem índice.

Tanto a expressão fração molar quanto a molaridade e molalidade contêm o termo n_i (número de móis). Isolando n_i em cada um dos casos, teremos que,

$$1)\quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad \Rightarrow \quad n_i = x_i n$$

$$2)\quad c_i = \frac{n_i}{V(l)} = \frac{1000 n_i}{\mathrm{V(mL)}} = \frac{1000 \rho n_i}{m} \quad \Rightarrow \quad n_i = \frac{m c_i}{1000 \rho}$$

$$3)\quad m_i = \frac{n_i}{m_1(\mathrm{g})} 1000 \quad \Rightarrow \quad n_i = \frac{m_i m_1}{1000}$$

Para uma solução muito diluída, teremos que a massa, o número de móis e a densidade da solução são praticamente idênticos aos do solvente puro:

$$m \approx m_1, \qquad n \approx n_1, \qquad \rho \approx \rho_1$$

Considerando as aproximações mencionadas e igualando-se as expressões 1)-3), mostra-se que a molaridade, a molalidade e a fração molar estão inter-relacionadas por meio de propriedades do solvente, de modo que

$$n_i = x_i n = \frac{m_1 c_i}{1000 \rho_1} = \frac{m_i m_1}{1000}$$

A relação entre a fração molar e a molaridade é então:

$$x_i = \frac{c_i}{1000 \rho_1} \frac{m_1}{n_1} = \frac{c_i}{1000 \rho_1} \overline{M_1}$$

Ao passo que a relação entre a fração molar e a molalidade é:

$$x_i = \frac{m_i}{1000} \frac{m_1}{n_1} = \frac{m_i}{1000} \overline{M_1}$$

A relação entre molaridade e molalidade depende apenas do solvente, o que nos leva a:

$$\frac{m_1 c_i}{1000 \rho_1} = \frac{m_i m_1}{1000} \quad \Rightarrow \quad c_i = \rho_1 m_i$$

No caso de uma solução aquosa bastante diluída, como a densidade é 1 g/mL, a molalidade é numericamente igual à molaridade.

SOLUBILIDADE: ENFOQUE TERMODINÂMICO

Introdução

O conhecimento da solubilidade de um soluto ou de um fármaco, por exemplo, é extremamente importante. É necessário, porém, definir o que entendemos por solu-

bilidade. Uma solução contendo um soluto no limite máximo de sua capacidade de dissolução é dita *saturada*. O valor da concentração no equilíbrio, ou seja, da concentração de saturação é o que chamamos de *solubilidade*, e permite-nos dizer, qualitativamente, se a substância é muito solúvel, pouco solúvel ou insolúvel.[2] A solubilidade irá depender de vários fatores, tais como natureza do soluto e do solvente, tipo de interações químicas entre estes (tais como regiões hidrofílicas e hidrofóbicas nas moléculas do soluto), forma da molécula, área superficial da substância e pH do meio, entre outros.

Vários fatores relacionados às forças de interação podem cumprir um papel decisivo na solubilidade de solutos em solventes: dipolos, constante dielétrica, capacidade de formar pontes de hidrogênio. Uma constante dielétrica elevada, como encontrada em solventes polares, por exemplo, reduz as interações atrativas entre íons de cargas opostas. Já em solventes apolares, de baixa constante dielétrica, as interações atrativas iônicas não conseguem ser superadas pelas interações soluto-solvente, e o sólido iônico não dissolve. A regra mais geral para predizer qualitativamente a solubilidade e para a escolha do solvente adequado para uma dada substância é a regra "*semelhante dissolve semelhante*". Líquidos polares como a água são adequados para dissolver substâncias polares (como a glicose) ou iônicas (sais, ácidos e bases fortes ou moderados), enquanto líquidos apolares são adequados para dissolver substâncias apolares.

Uma substância dissolve sempre que a energia livre do processo de solubilização for negativo. Esta *energia livre de dissolução* tem, é claro, a sua parcela entálpica e sua parcela entrópica:

$$\Delta G_{\text{dissol}} = \Delta H_{\text{dissol}} - T\Delta S_{\text{dissol}} \qquad (5.6).$$

Parcela entálpica da dissolução

Quanto à parte entálpica, considerando-se as interações específicas entre solvente e soluto, o processo de dissolução pode ser decomposto na soma de três processos:

1) Remoção de uma molécula de soluto do cristal, semelhante à sublimação do soluto, sendo um processo endotérmico.[3]

2) Geração de uma *cavidade* no solvente, processo também endotérmico.

3) Inserção da molécula de soluto na *cavidade* do solvente, processo exotérmico, chamado de solvatação ou, no caso da água, de hidratação.

Como a dissolução combina etapas endotérmicas e exotérmicas, o resultado global pode ser tanto endotérmico ($\Delta H_{dissol} > 0$, como na sacarose) ou exotérmico ($\Delta H_{dissol} < 0$, como no NaOH ou na dissolução de gases). Uma substância que dissolve exotermicamente irá aquecer o solvente, ao passo que uma substância que dissolve endotermicamente retira calor do solvente, esfriando-o.

[2] Neste capítulo, trataremos da solubilidade apenas de um ponto de vista termodinâmico, isto é, analisando a tendência à dissolução e quantificando a concentração no equilíbrio. Os aspectos cinéticos relacionados à solubilização (o quão rápido uma substância se dissolve) serão tratados no Capítulo 8.

[3] No caso de substâncias iônicas, esta parcela é extremamente elevada e denomina-se de *entalpia de retículo*.

De um ponto de vista qualitativo, podemos predizer o efeito da temperatura na solubilidade aplicando o princípio de Le Chatelier. *Se a dissolução for exotérmica, como ocorre geralmente com gases e alguns sólidos e líquidos, a solubilidade irá decrescer com o aumento de temperatura. Uma dissolução endotérmica, conforme ocorre com grande parte dos sólidos e líquidos, implica que a solubilidade irá aumentar com o aumento de temperatura.*[4]

Parcela entrópica da dissolução

Quanto à parcela entrópica, há dois fatores opostos que determinam o processo da dissolução: a dispersão do soluto no meio do solvente, que é acompanhada de um grande aumento de desordem ($\Delta S_{dissol} > 0$), e o aumento do seu grau de ordenamento do solvente nas proximidades do soluto ($\Delta S_{dissol} < 0$). Este último fator nota-se particularmente nas soluções de substâncias apolares em água, onde a água forma uma estrutura de *cluster* ou "gaiola" em torno da molécula de soluto (hidratação hidrofóbica), bem como em soluções iônicas, onde a interação íon-dipolo tem como efeito um forte ordenamento das moléculas de água em torno dos íons.

Cálculos de solubilidade

É extremamente importante poder predizer a solubilidade de um dado soluto em um solvente ou a combinação adequada de solventes. Existem abordagens empíricas e teóricas para a predição da solubilidade.

Dentre as abordagens empíricas, a mais óbvia é a do ajuste a dados experimentais, normalmente com uma fundamentação qualitativa dos termos envolvidos na equação. A decomposição formal do processo de dissolução nas três etapas já discutidas permite obter equações com parâmetros empíricos que auxiliam na predição da solubilidade de alguns compostos. Por exemplo, pode-se chegar a uma fórmula que relaciona a solubilidade aquosa molal *(S)* (em mol/kg) à área da molécula de soluto A (em nm^2), válida para uma série de alcoóis[5]:

$$\ln S = -4{,}3\,A + 11{,}78 \qquad (5.7).$$

Outro enfoque mais elaborado leva em conta não apenas a área superficial total da molécula, mas a decomposição da área na contribuição de diferentes grupos funcionais, enquanto há aqueles que consideram a conectividade molecular.[6]

Dentre os pontos de vista teóricos, destacam-se as abordagens que empregam o modelo de *soluções ideais* e o modelo das *soluções regulares,* que procura descrever o comportamento das *soluções reais*.

[4] Não devemos confundir o efeito da temperatura na solubilidade (quantidade de soluto dissolvido), o qual pode ser positivo ou negativo, como o efeito da temperatura na velocidade de dissolução, onde, via de regra, as substâncias dissolvem *mais rápido a altas temperaturas*.

[5] Florence e Attwood, p. 154. Nesta mesma referência também é discutida, com bastante detalhes, a influência, na solubilidade, de outros fatores, tais como forma da molécula e substituintes.

[6] O leitor interessado neste assunto pode consultar por exemplo o livro de Martin, p.219-20.

Solubilidade em soluções ideais

As soluções ideais serão analisadas com mais detalhes na próxima seção. Em uma solução ideal, as interações soluto-solvente são idênticas às interações soluto-soluto e solvente-solvente, de modo que os efeitos entálpicos não cumprem nenhum papel na dissolução, somente os efeitos entrópicos. Neste caso, a termodinâmica trata do equilíbrio de solubilidade do soluto, isto é, soluto sólido em equilíbrio com solução saturada, da mesma maneira que trata o equilíbrio de solidificação, no qual o solvente sólido está em equilíbrio com a solução.

Parte-se da igualdade entre o potencial químico do soluto na solução e o potencial químico do soluto sólido puro:

$$\mu_{2,}(T,P,x_2) = \mu_{2,sól}(T,P) \qquad (5.8),$$

chegando-se a uma relação entre a temperatura de fusão do soluto T_0, a entalpia de fusão (do soluto!) e a fração molar do soluto na solução saturada (isto é, a solubilidade), como na Equação 5.9. Uma forma alternativa de abordagem é em função da entropia de fusão do soluto.

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta \overline{H}_{fus,soluto}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_O}\right) = \frac{\Delta \overline{S}_{fus,soluto}}{R}\left(1-\frac{T_0}{T}\right) \qquad (5.9a)$$

ou, utilizando notação logarítmica decimal,

$$\log x_2 = -\frac{\Delta \overline{H}_{fus,soluto}}{2{,}303\,R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right) = \frac{\Delta \overline{S}_{fus,soluto}}{2{,}303\,R}\left(1-\frac{T_0}{T}\right) \qquad (5.9b).$$

A fração molar do soluto x_2 na solução saturada, calculada de acordo com esta relação, é chamada de *solubilidade ideal* na temperatura considerada T. Trata-se, na verdade, apenas de uma estimativa, uma vez que não depende do solvente. Quando o efeito do solvente é considerado, teremos uma situação de *solubilidade real.*

Solubilidade em soluções reais (modelo de Hildebrand)

Em soluções reais, o tratamento termodinâmico leva a uma equação análoga à 5.9, porém com as atividades assumindo o lugar das frações molares:

$$\ln a_2 = -\frac{\Delta \overline{H}_{fus,soluto}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_O}\right) \qquad (5.10).$$

Neste caso, porém, a atividade precisa ser calculada mediante modelos e propriedades medidas, como veremos adiante. Um caso particular de soluções reais são as soluções regulares. *Soluções regulares* são aquelas nas quais soluto e solvente possuem tamanho comparável e não há efeitos de ordenamento do solvente em torno do soluto. A entropia de solubilização é igual à de uma solução ideal e sempre positiva. Esta definição exclui, portanto, efeitos de associação e interações fortes do tipo ponte de hidrogênio. A entalpia de solubilização é sempre positiva e pode ser calculada a partir de propriedades do soluto e do solvente. Se a fração volumétrica do

solvente for ϕ_1, o volume molar do soluto $\overline{V}_2$ e a energia livre de vaporização for ΔU, o modelo das soluções regulares leva à seguinte equação:

$$\Delta H_{dissol} = \overline{V}_2 \phi_1^2 \left[\left(\frac{\Delta U_1}{\overline{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2}{\overline{V}_2} \right)^{1/2} \right] \qquad (5.11)$$

A quantidade entre parênteses é denominada "densidade de energia coesiva":[7]

$$\frac{\Delta U_1}{V_1} = \frac{\Delta H_{vap,1} - RT}{V_1}, \qquad \frac{\Delta U_2}{V_2} = \frac{\Delta H_{vap,2} - RT}{V_2} \qquad (5.12)$$

e mede a quantidade de energia necessária para superar as interações intermoleculares que mantêm as moléculas coesas, por unidade de volume da substância. A raiz quadrada desta densidade de energia coesiva recebe o nome de *parâmetro de solubilidade* δ:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_{liq}} \right)^{1/2} \qquad (5.13),$$

de modo que

$$\frac{\Delta H_{dissol}}{\overline{V}_2 \phi_1^2} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad (5.14).$$

Conforme visto, a dissolução será espontânea se ΔG_{dissol} for negativo. Como a parcela entrópica é igual à de uma solução ideal, $\Delta S_{dissol} > 0$ e a espontaneidade da dissolução estará assegurada sempre que ΔH_{dissol} for fracamente positivo ou próximo de zero. Este é precisamente o caso de substâncias com δ semelhante. Esta é, portanto, uma quantificação da regra "semelhante dissolve semelhante", uma vez que há uma correlação entre a semelhança química e a proximidade dos valores de δ. Substâncias apolares apresentam baixos valores de δ, ao passo que substâncias polares apresentam valores elevados de δ, pois têm interações coesivas muito fortes.

A consideração explícita do termo entálpico como expresso na Equação 5.14 leva a uma modificação da equação da solubilidade ideal, a equação de Scatchard-Hildebrand:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{\overline{V}_2 \phi_1^2}{RT} \qquad (5.15).$$

A solubilidade (expressa como fração molar do soluto) é tanto maior quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade de soluto e solvente. Quando $\delta_1 = \delta_2$, a solubilidade máxima nestas circunstâncias será igual à solubilidade ideal.

EXEMPLO 5.2

Tomemos como exemplo três substâncias amplamente conhecidas em farmácia: a cafeína (uma metilxantina estimulante), a tolbutamida (um anticoagulante) e o metilparabeno (conservante). Os dados necessários para calcular a solubilidade ideal de cada uma delas encontram-se a seguir.

[7] A denominação antiga era "pressão interna".

	cafeína	**tolbutamida**	**metilparabeno**
ΔH_f soluto (cal mol^{-1})	5044	6122	5400
Temperatura de fusão do soluto (T_0)	511,25	402,15	404,15
Temperatura do experimento (T)	298,15		

Os valores de solubilidade molar ideal, calculados pela Equação 5.9a, consideram um sistema no qual o solvente tem comportamento ideal frente ao soluto sólido, ou seja, não existe qualquer interação soluto-solvente. Substituindo os valores relativos à cafeína na mesma equação, teremos que:

$$\ln x_2 = -\frac{5044}{1{,}987} \times \left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{511{,}25} \right) = -3{,}549 \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0{,}0288$$

Repetindo o cálculo para a tolbutamida e o metilparabeno, teremos:

$$\ln x_2 = -\frac{6122}{1{,}987} \times \left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{402{,}15} \right) = -2{,}672 \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0{,}0691$$

$$\ln x_2 = -\frac{5400}{1{,}987} \times \left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{404{,}15} \right) = -2{,}391 \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0{,}0916$$

Fica evidente que, para uma mesma temperatura experimental, os valores de solubilidade molar assim calculados dependem unicamente da entalpia de fusão e da temperatura de fusão do soluto. De modo ideal, a solubilidade molar de uma substância será maior quanto menores forem os valores de temperatura de fusão e entalpia de fusão. Isso significa que outros fatores de interação solvente-soluto não constam na equação de cálculo e a solubilidade, assim calculada, obedece a um comportamento dito *ideal* o que pressupõe, principalmente, substâncias apolares, com baixas constantes dielétricas e que não formam pontes de hidrogênio.

EXEMPLO 5.3

Calcule a solubilidade do iodo em clorofórmio de acordo com a solubilidade ideal (Equação 5.9) e com a equação de Scatchard-Hildebrand (Equação 5.14), a 25 °C.

Dados: Clorofórmio δ = 9,3 (cal cm^{-3})$^{1/2}$, $\overline{V}$ = 80,7 cm^3;

Iodo: ΔH_{vap} = 11493 cal mol^{-1}, ΔH_{fus} = 3600 cal mol^{-1}, $T°_{fus}$ = 113,6 °C, $\overline{V}$ = 59 cm^3.

Solubilidade ideal:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta \overline{H}_{fus,soluto}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_O} \right) = -\frac{3600}{1{,}987} \times \left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{386{,}75} \right) = -1{,}392$$

O que resulta em x_2 = 0,2486.

Para calcular a solubilidade de acordo com a abordagem de Hildebrand, precisamos primeiro calcular o parâmetro de solubilidade do iodo, de acordo com a Equação 5.13:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_{liq}} \right)^{1/2} = \left(\frac{11493 - 1{,}987 \times 298{,}15}{59} \right)^{1/2} = 13{,}6 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$$

A seguir, usamos a Equação 5.15. Aqui, porém, precisamos levar em consideração que o real valor da fração molar do solvente ϕ_1 é desconhecido. Vamos assumir primeiramente que ϕ_1 = 1 e, com o valor de x_2 assim calculado, podemos calcular uma melhor estimativa para ϕ_1 e, usando este valor, recalcular x_2. O processo pode ser repetido várias vezes até que cálculos subseqüentes não alterem o valor de x_2. Este é um exemplo de um *cálculo iterativo*.

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{\overline{V_2}\phi_1^2}{RT}$$

$$\ln x_2 = -\frac{3600}{1{,}987}\left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{386{,}75}\right) - (9{,}3 - 13{,}6)^2 \frac{59 \times 1^2}{1{,}987 \times 298{,}15} = -3{,}2335$$

Portanto x_2 = 0,0394. Uma nova estimativa para ϕ_1 pode ser feita usando:

$$\phi_1 = \frac{x_1\overline{V_1}}{x_1\overline{V_1} + x_2\overline{V_2}} = \frac{0{,}9606 \times 80{,}7}{0{,}0394 \times 59 + 0{,}9606 \times 80{,}7} = 0{,}9709$$

Inserindo este valor na Equação 5.14

$$\ln x_2 = -\frac{3600}{1{,}987}\left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{386{,}75}\right) - (9{,}3 - 13{,}6)^2 \frac{59 \times 0{,}9709^2}{1{,}987 \times 298{,}15} = -3{,}1279$$

resulta em x_2 = 0,0438. Uma nova repetição do cálculo iterativo resulta em x_2 = 0,0443 e o processo pode ser repetido novamente, embora espere-se que, após poucas iterações, o valor de x_2 não irá se alterar significativamente.

SOLUÇÃO IDEAL E LEI DE RAOULT

Como primeira abordagem para uma solução ideal, podemos considerar uma solução de gases ideais. Como não há interação intermolecular de qualquer tipo, cada gás da solução comporta-se como se os demais componentes não estivessem presentes (lei de Dalton). O mesmo raciocínio pode-se aplicar também para soluções líquidas. Embora seja absurda a hipótese de que as moléculas em uma solução líquida não interajam, podemos supor que todas as interações sejam iguais[8] e, portanto, que cada molécula comporte-se como se estivesse cercada de outras moléculas idênticas a si. Em tal situação, propriedades termodinâmicas, tais como a pressão de vapor são expressas como funções simples da composição do sistema. Embora uma solução ideal seja apenas hipotética, podemos considerar soluções de moléculas que interagem apenas via forças de London como quase-ideais (tolueno e benzeno, naftaleno e benzeno, por exemplo).

A definição de uma solução líquida ideal requer a consideração do equilíbrio entre a solução líquida e o vapor, o qual é tomado, em primeira instância, como composto apenas pelo vapor do solvente. Na temperatura determinada, o líquido puro (solvente) apresenta-se em equilíbrio com o vapor a uma pressão de vapor $P°$, ao passo que a solução estará em equilíbrio com o vapor, a uma pressão de vapor inferior P (Figura 5.1).

Em sistemas reais, a pressão de vapor P depende da fração molar do soluto (x_2), de um modo geralmente complicado, mas, para sistemas ideais, a dependência é bem mais simples. Porém, para qualquer sistema, sempre teremos que quanto mais concentrada for a solução – isto é, quanto maior a quantidade de soluto – menor será a pressão de vapor. Para soluções altamente diluídas, a dependência é linear, e a

[8] Isto é, as interações soluto-solvente são iguais às interações soluto-soluto e solvente-solvente.

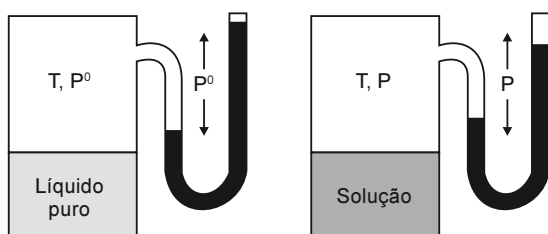



Figura 5.1 Diminuição da pressão de vapor devido à adição de um soluto não-volátil.

pressão de vapor decresce proporcionalmente ao acréscimo da fração molar do soluto, ou seja, proporcionalmente ao decréscimo da fração molar do solvente. A Figura 5.2 mostra a dependência da pressão de vapor do solvente em uma solução ideal em relação à fração molar do soluto, comparada com a dependência de uma solução real.

A dependência linear da pressão de vapor do solvente em função da fração molar de solvente é chamada de *lei de Raoult* e sua expressão matemática é:

$$P_1 = x_1 P_1^0 \qquad (5.16).$$

A menos que seja enfatizado de forma contrária, neste capítulo iremos apenas discutir o caso no qual o solvente é volátil e o soluto, não; portanto, podemos omitir o índice (1). Neste caso, a pressão total do sistema é a própria pressão de vapor do solvente.

$$P = x_1 P^0 \qquad (5.17).$$

Ou seja, a pressão de vapor sobre a solução é igual ao produto entre a fração molar do solvente na *solução líquida e a pressão de vapor do solvente puro.*

Como $x_1 + x_2 = 1$, e portanto $x_1 = 1 - x_2$, podemos reformular a relação recém-citada em termos do abaixamento da pressão de vapor:

$$P^0 - P = x_2 P^0 \qquad (5.18).$$

Figura 5.2 Pressão de vapor em função da fração molar.

Para uma solução com vários tipos de soluto, em que todos possuem comportamento ideal, o abaixamento total da pressão de vapor é a soma dos abaixamentos devidos a cada um dos solutos:

$$P^0 - P = (x_2 + x_3 + x_4 + \ldots)\, P^0 \qquad (5.19),$$

ou seja, o abaixamento da pressão de vapor depende apenas da quantidade dos solutos, mais especificamente dos seus números de móis, mas não da sua natureza.

Uma *solução ideal* é, portanto, *aquela que obedece à lei de Raoult em todo o intervalo de concentrações.* Uma solução real obedecerá à lei de Raoult apenas para frações molares de soluto extremamente pequenas, isto é, soluções bastante diluídas, como pode ser visto na Figura 5.2. De fato, para sistemas reais, a curva da pressão de vapor experimentalmente obtida coincide com a curva predita pela equação de Raoult, quando a fração molar de soluto for suficientemente pequena. Soluções aproximadamente ideais são formadas quando substâncias quimicamente similares e com fracas

interações são misturadas. Em soluções ideais, as forças de atração são completamente uniformes.

É possível mostrar que o potencial químico para cada componente de uma solução ideal é inferior ao potencial da substância pura e depende apenas de sua fração molar, sendo expresso por:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \qquad (5.20).$$

Por meio desta relação, é possível calcular a variação de energia livre envolvida em um processo de mistura, ou seja, a *energia livre de mistura*:

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i \qquad (5.21).$$

Na formação de soluções ideais não há calor absorvido ou liberado. Logo, a entalpia de mistura é igual a zero:

$$\Delta H = 0 \qquad (5.22).$$

O processo de mistura é, portanto, de natureza puramente entrópica:

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i \qquad (5.23)$$

Isto pressupõe que o volume final é a soma exata dos volumes dos constituintes. Não há contração nem expansão, e os volumes são aditivos, de modo que a variação de volume devida ao processo de mistura é zero:

$$\Delta V = 0 \qquad (5.24).$$

A diminuição do potencial químico devido ao soluto numa solução ideal é de natureza puramente entrópica, expressando-se como uma dependência em relação à concentração do tipo:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \qquad (5.25).$$

Tal relação fornece a base para o cálculo de todos os efeitos decorrentes da adição de soluto a um solvente em soluções ideais.

SOLUÇÕES REAIS

Para *soluções reais,* deve ser utilizada a atividade no lugar da fração molar (Equação 5.25). Tanto para o soluto quanto para o solvente, teremos uma relação do tipo:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad (5.26).$$

Em uma solução real, ou seja, não-ideal, composta por um componente A e outro B, as interações A-B são diferentes das interações A-A e B-B. O potencial químico não é uma função simples das frações molares, mas dependente do *coeficiente de atividade* γ_i*:*

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \qquad (5.27).$$

Em soluções ideais, γ_i é sempre igual a 1, mas para soluções reais γ_i é diferente de 1, refletindo a magnitude do desvio da condição ideal.

Partindo da Equação 5.27, é possível calcular os valores de ΔG, ΔH, ΔS e ΔV envolvidos no processo de formação da mistura real. Alguns dos termos resultantes são idênticos aos de uma solução ideal, mas surgem alguns termos adicionais que dependem de γ_i, isto é, das interações específicas, e que expressam a diferença entre a solução real e a solução ideal. Estas são as chamadas *propriedades de excesso*.

Por exemplo, a *energia livre de excesso (G^E)* é:

$$G^E = \Delta G^{(REAL)} - \Delta G^{(IDEAL)} = RT\sum n_i \ln \gamma_i x_i - RT\sum n_i \ln x_i \quad (5.28)$$

Portanto:

$$G^E = RT\sum n_i \ln \gamma_i \quad (5.29)$$

Do mesmo modo, é possível calcular a entropia, a entalpia e o volume de excesso. Se, por exemplo, $S^E > 0$ (entropia de excesso positiva), significa que a formação da mistura ocorre com um aumento de desordem, que é maior do que se esperaria de uma solução ideal. Se $H^E > 0$, a solução forma-se com absorção de calor (devemos lembrar que $\Delta H^{(ideal)} = 0$). No mesmo sentido, se $V^E > 0$, a solução forma-se com expansão: o volume da solução é maior que a soma dos volumes individuais dos constituintes. A mistura de água e álcool etílico é um exemplo clássico de uma solução, onde $V^E < 0$.

Embora, de modo geral, em soluções reais as grandezas de excesso não sejam nulas, em alguns casos, algumas o são, constituindo casos particulares que recebem denominações especiais. Se $H^E = 0$, a solução é dita *atérmica* e não há qualquer tipo de contribuição energética na formação da solução. Para que uma mistura seja atérmica, as moléculas constituintes devem ser muito semelhantes quimicamente. Se $S^E = 0$, a variação de entropia de mistura é a mesma variação de uma solução ideal, e o desvio da idealidade tem natureza puramente entálpica. Soluções deste tipo são constituídas de moléculas de tamanho muito parecido e são ditas *soluções regulares*, como já vimos.

EM DETALHE

Soluções regulares: o modelo de Hildebrand

Consideremos a variação de energia livre devida ao soluto ($\Delta\overline{G}_2$) em um processo de dissolução de uma solução regular:

$$\Delta\overline{G_2} = \mu_2 - \mu_2^0 = RT\ln a_2$$

pode-se escrever a atividade em função da fração molar e do coeficiente de atividade ($a_2 = x_2\gamma_2$), de modo que a variação de energia livre passa a ser:

$$\Delta\overline{G_2} = RT\ln x_2 + RT\ln \gamma_2$$

Esta mesma variação de energia livre devida ao soluto, por sua vez, é composta de uma parcela entrópica e de uma parcela entálpica:

$$\overline{\Delta G_2} = -T\overline{\Delta S_2} + \overline{\Delta H_2}$$

A parcela entrópica em uma solução regular é idêntica à de uma solução ideal e corresponde ao termo devido ao soluto no somatório da Equação 5.23:

$$-T\overline{\Delta S_2} = RT\ln x_2$$

De modo que vemos que os primeiros termos de ambas as expressões de $\Delta\overline{G}_2$ são iguais. Resta a expressão dos segundos termos, isto é, da contribuição entálpica. Consideremos os três processos relacionados na parte introdutória de 'Solubilidade: enfoque termodinâmico". Vamos supor que o trabalho envolvido na primeira etapa seja w_{22}, na segunda, w_{11} e na terceira, $-2w_{12}$. O saldo energético total será, pois:

$$w_{22} + w_{11} - 2\, w_{12}$$

É possível mostrar que a parcela entálpica será:

$$\overline{\Delta H_2} = \overline{V_2}\phi_1^2 \left(w_{22} + w_{11} - 2w_{12}\right)$$

Para se chegar a expressões mais facilmente aplicáveis, precisamos de alguma hipótese a respeito do cálculo de w_{12}. O tratamento mais clássico, aplicável a sistemas sem interações do tipo associação ou pontes de hidrogênio, considera as interações soluto-solvente como sendo a média geométrica das interações solvente-solvente e soluto-soluto.

$$w_{12} = \sqrt{w_{11} \times w_{22}}$$

Deste modo,

$$w_{22} + w_{11} - 2w_{12} = \left((w_{11})^{1/2} - (w_{22})^{1/2}\right)^2$$

Podemos identificar o trabalho coesivo com a densidade de energia coesiva e, portanto, com os parâmetros de solubilidade

$$w_{ii} = \frac{\Delta H_{vap,i} - RT}{V_{liq,i}} = \delta_i^2$$

De modo que

$$\overline{\Delta H_2} = \overline{V_2}\phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Ou seja, podemos identificar o termo entálpico com a contribuição de excesso (não-ideal) e expressar o coeficiente de atividade em função dos parâmetros de solubilidade.

$$RT \ln \gamma_2 = \overline{V_2}\phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Portanto:

$$\ln \gamma_2 = \frac{\overline{V_2}\phi_1^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Para que possamos obter uma fórmula mais facilmente aplicável, devemos considerar que, por um lado, de acordo com a Equação 5.10:

$$\frac{\Delta\overline{G_2}}{RT} = \ln a_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

Por outro lado, de acordo com a Equação 5.27:

$$\frac{\Delta\overline{G_2}}{RT} = \ln a_2 = \ln x_2 + \ln \gamma_2 = \ln x_2 + \frac{\overline{V_2}\phi_1^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Igualando-se as duas últimas expressões, chegamos à Equação de Scatchard-Hildebrand (5.15):

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{\overline{V_2}\phi_1^2}{RT}$$

Uma outra hipótese para o cálculo de w_{12} (interações soluto-solvente) considera esta parcela como um parâmetro a ser determinado, diferente da média geométrica das interações solvente-solvente e soluto-soluto.

$$w_{12} = W \neq \sqrt{w_{11} \times w_{22}}$$

Com esta hipótese, chega-se à Equação de Hildebrand estendida, aplicável mesmo em sistemas nos quais há associação e pontes de hidrogênio.[9]

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{\overline{V_2}\phi_1^2}{RT}\left(w_{11} + w_{22} - 2W\right)$$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Discutiremos aqui os efeitos da adição de um soluto nas propriedades de um solvente. A discussão será baseada no modelo de soluções ideais, mas pode ser estendida também para soluções reais.

Figura 5.3 Potencial químico de uma solução em função da temperatura, comparado com o potencial químico do solvente puro em diferentes estados de agregação.

O termo $RT \ln x$ na Equação 5.20 é sempre negativo, pois x é sempre uma fração de 1. Por isto, o potencial químico do solvente na solução é menor que o potencial químico do solvente puro. O efeito de abaixamento do potencial químico do líquido, devido à presença de soluto, pode ser visto na Figura 5.3.

Este abaixamento do potencial químico tem como conseqüência:

a) O abaixamento da pressão de vapor (efeito tonoscópico).

b) O abaixamento da temperatura de solidificação (efeito crioscópico).

c) A elevação da temperatura de ebulição (efeito ebulioscópico).

d) O surgimento da pressão osmótica.

Todas estas propriedades dependem apenas da fração molar do solvente e, por conseguinte, da fração molar do soluto. Para soluções diluídas e soluções ideais, tais propriedades dependem apenas do número de substâncias e não da sua natureza, sendo denominadas *propriedades coligativas*.

Tonometria: abaixamento da pressão de vapor

O abaixamento da pressão de vapor de um líquido devido à presença de um soluto já foi visto ao se analisar a lei de Raoult. O abaixamento relativo da pressão de vapor é igual à fração molar do soluto:

[9] Maiores detalhes, ver Martin.

$$\frac{P^o - P}{P^o} = x_2 \qquad (5.30).$$

É importante compreender o significado desta equação. Embora tanto a pressão do líquido puro P^o quanto a pressão da solução P variem com a temperatura e dependam do tipo de solvente, o quociente $(P^o - P)/P^o$ é independente da temperatura e do tipo de soluto ou solvente, dependendo apenas da concentração do soluto, expressa como fração molar.

EXEMPLO 5.4

Considerando que a pressão de vapor da água é de 17,54 mm Hg (20 °C) e que fração molar de sacarose no xarope simples de sacarose é 0,088, conforme calculado no Exemplo 5.1, calcular a pressão de vapor do xarope simples de sacarose e o respectivo abaixamento da pressão de vapor (abaixamento tonoscópico).

Resposta:

Substituindo os respectivos valores na Equação 5.30, teremos que,

$$x_2 = \frac{P^o - P}{P^o} \quad \Rightarrow 0{,}088 = \frac{17{,}54 - P}{17{,}54}$$

Logo, P = 16,00 mmHg e, conseqüentemente, o abaixamento tonoscópico (ΔP) = 1,54 mmHg.

O abaixamento da pressão de vapor devido à adição de uma massa conhecida de uma dada substância (m_2) pode ser utilizado para se calcular a massa molar (M_2) desta substância. Primeiramente deve-se calcular a fração molar e depois relacioná-la com a massa molar do soluto:

$$x_2 = \frac{\left(\frac{m_2}{\overline{M_2}}\right)}{n_{tot}} \qquad (5.31).$$

Outro modo de calcular a massa molar a partir de propriedades tonoscópicas parte da expressão da diminuição de pressão ($\Delta P = P^o - P$), chegando a

$$\overline{M_2} = \frac{m_2 P^0}{n\Delta P} \qquad (5.32).$$

Em soluções bastante diluídas ($n_1 \approx n$) é possível derivar uma expressão análoga, na qual não há referência ao número de móis total, mas somente ao solvente:

$$\overline{M_2} = \frac{m_2 P}{n_1 \Delta P} \qquad (5.33).$$

Um dos principais problemas relacionados ao efeito tonoscópico é a pequena diminuição da pressão: o efeito tonoscópico é uma propriedade pouco acentuada, sendo, portanto, não muito adequada a um uso analítico, como a determinação da massa molar de solutos.

Abaixamento crioscópico

A presença de soluto em um líquido provoca a diminuição da temperatura de congelamento do líquido (veja Figura 5.3). A diferença entre a temperatura de congelamento do solvente puro T_f^o e a temperatura de congelamento da solução T_f é chamada de "*abaixamento crioscópico*" (ΔT_f):

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f \qquad (5.34).$$

A nova temperatura de congelamento é dada pela temperatura em que o potencial químico do solvente na solução é igual ao potencial químico do solvente sólido:

$$\mu_1 (T,P,x_1) = \mu_{1,sól} (T,P) \qquad (5.35).$$

A temperatura pode ser calculada em função da fração molar do solvente puro e da entalpia de fusão:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta \overline{H}_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \qquad (5.36).$$

Em soluções diluídas, pode-se mostrar (utilizando-se as propriedades matemáticas dos logaritmos) que

$$x_2 = \frac{\Delta \overline{H}_{fus}}{R}\frac{\Delta T_f}{T_{0,f}^2} \qquad (5.37).$$

E, portanto,

$$\Delta T_f = \frac{RT_{0,f}^2}{\Delta \overline{H}_{fus}} x_2 \qquad (5.38).$$

Esta equação mostra claramente que a diminuição de temperatura de fusão depende da fração molar do soluto. No entanto, para finalidades práticas, não utilizamos esta equação mas, sim, uma outra modificada, dela obtida.

É possível mostrar que a diminuição da temperatura pode ser expressa, para soluções diluídas, como uma função simples, contendo um termo que depende apenas da natureza do solvente – a constante crioscópica K_f –, multiplicando a *molalidade* (m) da solução, isto é, o *número de móis de soluto por quilograma de solução*:

$$\Delta T_f = K_f m \qquad (5.39).$$

Esta é a *equação básica do cálculo do efeito crioscópico*. Ela mostra que a diminuição da temperatura de congelamento depende de uma propriedade do solvente e da concentração do soluto, mas não da sua natureza.

A constante crioscópica pode ser calculada a partir de parâmetros termodinâmicos:

$$K_f = \frac{\overline{M}_1 R (T_f^O)^2}{1000 \Delta H_{fus}} \qquad (5.40).$$

Valores da constante crioscópica para a maior parte das substâncias de interesse, porém, podem ser encontrados em tabelas. Para a água vale:

$$K_f = \frac{\overline{M}_1 R (T_f^O)^2}{1000 \Delta H_{fus}} = \frac{18{,}02 \times 1{,}987 \times (273{,}15)^2}{1000 \times 1437} = 1{,}86 \text{K kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O efeito crioscópico é, via de regra, bastante mais pronunciado que o tonoscópico, de modo que é mais adequado para fins práticos, como na determinação da massa molar de uma substância desconhecida ou na formulação de colírios, soluções injetáveis e de meios de cultura de células.

$$\overline{M}_2 = \frac{K_f m_2}{\Delta T_f m_1(kg)} \qquad (5.41).$$

Aqui, devemos salientar que (devido à definição de molalidade) a massa do solvente deve ser expressa em quilogramas. Assim como a relação $\Delta T_f = K_f\, m$, a relação ora apresentada somente é exata para soluções ideais ou para soluções extremamente diluídas, além do pré-requisito de que o soluto não deve ser volátil. Experimentalmente, sempre ocorrem alguns desvios em soluções de concentração moderada ou elevada.

EXEMPLO 5.5

Calcular o abaixamento crioscópico (ΔT_f) para uma solução de 50 g de glicose em 1000 g de água, sabendo que a glicose é um não-eletrólito, com massa molecular 180,16.

Resposta:

Utilizando a Equação 5.39, a mesma pode ser rearranjada de modo que,

$$\Delta T_f = \frac{K_f \ m_2}{\overline{M}_2 \ m_1(kg)}$$

Substituindo os respectivos valores na equação, teremos,

$$\Delta T_f = \frac{1{,}86 \text{ K kg mol}^{-1} \text{ 50 g}}{180{,}16 \text{ g mol}^{-1} \text{ 1 kg}} = 0{,}516 \text{ K} \cong 0{,}52 \text{ K}$$

Uma solução de 50 g de glicose em 1000 g de água congelará portanto a – 0,52 °C.

Na prática, também é possível calcular a massa molar por intermédio da determinação do abaixamento crioscópico. Para tanto, deve-se medir a diminuição da temperatura de congelamento para diferentes concentrações e extrapolar os valores obtidos da massa molar $\overline{M}_2$ para o limite da concentração nula. Uma outra aplicação prática do efeito crioscópico, além do uso para a determinação da massa molar, pode ser encontrada no dia-a-dia do laboratório. Uma solução de água, gelo e sal resfria o sistema a uma temperatura muito inferior do que uma mistura contendo apenas água e gelo. Isto se deve à diminuição da temperatura de congelamento da água em decorrência da adição de sal. Um efeito semelhante é a razão de se usar sal para derreter a neve ou o gelo acumulados em ruas e calçadas no inverno rigoroso de países de clima frio. A aplicação do efeito crioscópico de maior utilidade para a farmácia, porém está relacionada ao fenômeno da osmose e da tonicidade e será discutida posteriormente.

EM DETALHE

Dedução da constante crioscópica

No equilíbrio entre a solução e o solvente sólido, deve haver igualdade de potenciais químicos, de modo que

$$\mu_1(\text{solução}) = \mu_1(\text{sólido}) \quad \Rightarrow \quad \mu_1^0 + RT\ln x_1 = \mu_1(\text{sólido})$$

Ou seja

$$\ln x_1 = -\frac{\mu_1^0 - \mu_1(\text{sólido})}{RT} = -\frac{\Delta G_{fus}}{RT}$$

Derivando-se em relação à temperatura, teremos:

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = -\frac{1}{R}\left(\frac{\partial(\Delta G_{fus}/T)}{\partial T}\right) = \frac{1}{R}\frac{\Delta H_{fus}}{T^2}$$

Esta relação pode agora ser integrada entre a temperatura inicial de referência, correspondente à solidificação do solvente puro (T_0, $x_1(T_0) = 1$) e a temperatura de congelamento do solvente na solução (T, $x_1(T)$), levando em conta também a propriedade de que $d\ln x = dx/x$ e supondo que a ΔH_{fus} permaneça constante no (pequeno) intervalo de temperatura entre T_0 e T.

$$\int_1^{x_1} \frac{d\ln x_1}{x_1} = \frac{\Delta H_{fus}}{R}\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln x_1 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

Esta relação de fato é idêntica à da solubilidade ideal, com a única diferença que estamos aqui considerando o equilíbrio sólido-líquido do solvente e não do soluto. As equações ora mencionadas podem ser simplificadas para que possamos expressar o abaixamento crioscópico em função da molalidade em vez da fração molar. Primeiro, consideremos que, uma vez que o abaixamento é pequeno, $T \times T_0 \approx T_0^2$:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{T_0 - T}{T\,T_0}\right) \approx -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\frac{\Delta T_f}{T_0^2}$$

Uma propriedade dos logaritmos é

$$\ln(1-a) \approx -a - \frac{a^2}{2} + \ldots \approx -a \quad \text{(quando } a \text{ for muito pequeno)}$$

E portanto:

$$\ln(1-x_2) \approx -x_2 \approx -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\frac{\Delta T_f}{T_0^2}$$

Em condições de extrema diluição:

$$x_2 = \frac{m}{1000}\overline{M_1} = \frac{\Delta H_{fus}}{R}\frac{\Delta T_f}{T_0^2}$$

Portanto, teremos (omitindo o subscrito (2) para a molalidade)

$$\Delta T_f = \left(\frac{\overline{M_1}R\left(T_f^0\right)^2}{1000\Delta H_{fus}}\right)m$$

Ou seja:

$$K_f = \frac{\overline{M_1}R\left(T_f^O\right)^2}{1000\Delta H_{fus}}$$

Elevação ebulioscópica

A presença de soluto em um líquido provoca a elevação da temperatura de ebulição do líquido (veja Figura 5.3). A diferença entre a temperatura de ebulição da solução e a do solvente é chamada de "elevação ebulioscópica" (ΔT_{eb}):

$$\Delta T_{eb} = T_{eb} - T^{o}_{eb} \qquad (5.42).$$

A nova temperatura de ebulição pode ser calculada pela igualdade entre o potencial químico do solvente na solução e o potencial químico do solvente enquanto vapor, de modo semelhante à dedução do efeito crioscópico. Neste caso, pode-se demonstrar que:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta \overline{H}_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad (5.43).$$

enquanto a elevação da temperatura de ebulição pode ser expressa em termos simples em função da molalidade da solução:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb}\, m \qquad (5.44).$$

Também neste caso é possível utilizar esta propriedade coligativa para a determinação da massa molar de uma substância. O efeito ebulioscópico é, porém, via de regra, menos pronunciado que o crioscópico. Como, além disto, a determinação da própria temperatura de ebulição está mais sujeita a erros experimentais do que à temperatura de fusão, o valor medido é pequeno e mais sujeito a erros, e a ebuliometria não é muito usada para fins analíticos.

À semelhança da constante crioscópica, a *constante ebulioscópica* também pode ser facilmente calculada a partir de parâmetros termodinâmicos:

$$K_{eb} = \frac{\overline{M}_1 R \left(T^0_{eb}\right)^2}{1000 \Delta H_{vap}} \qquad (5.45).$$

Para a constante ebulioscópica da água, vale:

$$K_{eb} = \frac{\overline{M}_1 R \left(T^0_{eb}\right)^2}{1000 \Delta H_{vap}} = \frac{18{,}02 \times 1{,}987 \times (373{,}15)^2}{1000 \times 9720} = 0{,}51 \cdot \mathrm{K} \cdot \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

Valores de constantes ebulioscópicas de vários solventes podem ser encontrados em tabelas adequadas.

EXEMPLO 5.6

Calcular o aumento ebuliocópico (ΔT_{eb}) para uma solução de 50 g de glicose em 1000 g de água, sabendo que a glicose é um não-eletrólito, com massa molecular 180,16.

Resposta:

Utilizando a Equação 5.44, a mesma pode ser rearranjada, de modo que

$$\Delta T_f = \frac{K_{eb}\ m_2}{\overline{M}_2\ m_1(\mathrm{kg})}$$

Substituindo os respectivos valores na equação, teremos,

$$\Delta T_{eb} = \frac{0{,}51\, K\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \times 50\ \mathrm{g}}{180{,}16\ \mathrm{g\ mol}^{-1} \times 1\ \mathrm{kg}} = 0{,}142\ \mathrm{K} \cong 0{,}14\ \mathrm{K}$$

Pressão osmótica

Considere o sistema mostrado na Figura 5.4. Um recipiente contendo um líquido puro está separado de outro recipiente contendo este mesmo líquido como solvente por uma membrana semipermeável. Uma membrana semipermeável permite passar as moléculas do solvente, mas não as de soluto, de forma seletiva.

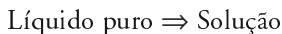
Ora, o potencial químico do líquido na solução é menor que o potencial químico do líquido puro:

$$\mu_{(líquido\ puro)} > \mu_{(solução)} \qquad (5.46).$$

Devemos recordar-nos que o potencial químico é o fator de ação das transformações químicas. Pelo princípio da tendência ao escape, quando uma substância encontra-se presente em duas fases em contato entre si, ela irá se transferir da fase na qual o seu potencial químico é maior para a fase na qual o seu potencial químico é menor. Logo haverá uma transferência espontânea de moléculas do solvente, do compartimento onde este se encontra, como líquido puro, para o compartimento onde se encontra misturado com soluto, possibilitada pela membrana semipermeável:

Líquido $\mu^0_1 > \mu_1$

Figura 5.4 Transferência de solvente devida à osmose.

Líquido puro ⇒ Solução

Esta transferência de solvente é denominada *osmose*. Da mesma maneira é possível a transferência de solvente, se dois recipientes semelhantes aos da Figura 5.4 são postos em contato, mas utilizando-se soluções de diferentes concentrações. Neste caso, o solvente irá se transferir do compartimento onde a concentração de soluto é menor para o compartimento onde a concentração de soluto é maior.

A aplicação de uma pressão excedente no compartimento da direita da Figura 5.4 pode impedir a passagem de solvente para lá. A pressão excedente que deve ser imposta, necessária para impedir a osmose quando a solução é posta em contato mediante membrana semipermeável com o solvente puro, é chamada de *pressão osmótica* – π. A aplicação de uma pressão excedente maior que a pressão osmótica no compartimento da direita da Figura 5.4 irá reverter o fluxo de solvente e induzir a transferência de solvente para o compartimento da esquerda, tendo como resultado o aumento da quantidade de solvente puro. Este método de separação de solvente e soluto é chamado de *osmose reversa* e pode ser aplicado para a dessalinização da água do mar.

A osmose cumpre um papel essencial no transporte de água e nutrientes nos seres vivos, e o conhecimento das propriedades osmóticas do sangue, células e fluidos é essencial para o melhor entendimento e controle da ação dos fármacos.

A pressão osmótica em soluções ideais ou diluídas depende da concentração molar do soluto por meio da chamada *equação de van't Hoff*, em uma forma matemática que lembra bastante a equação de estado dos gases ideais[10]:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} = cRT \qquad (5.47).$$

[10] Esta semelhança não deve induzir o aluno a ver a pressão osmótica como sendo a pressão exercida pelas moléculas de soluto ou solvente sobre as paredes do recipiente, como ocorre com os gases.

EXEMPLO 5.7

Calcular a pressão osmótica *(π)* de uma solução de 50 g de glicose em 1000 ml de água, sabendo que a glicose é um não-eletrólito, com massa molecular 180,16. Considere-se uma temperatura de 25 °C.

Resposta

O número de móis n_2 = 50 g / (180,16 g mol^{-1}) = 0,2775 mol. Se o R é expresso como 8,314 J mol^{-1} K^{-1}, o volume deve ser expresso em metros cúbicos, sendo que 1 L = 10^{-3} m^3. Utilizando a Equação 5.47 e substituindo os respectivos valores, teremos que,

$$\pi = \frac{n_2RT}{V} = \frac{0{,}2775\,\text{mol} \times 8{,}314\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{0{,}001\,\text{m}^3} = 687987{,}7\ \text{Pa}$$

o que corresponde a 6,88 10^5 Pa, ou 6,78 atm de pressão.

A mesma fórmula também pode ser aplicada usando outras unidades, desde que haja um cuidado com estas:

$$\pi = \frac{n_2RT}{V} = \frac{0{,}2775\,\text{mol} \times 0{,}082\,\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{1\,\text{L}} = 6{,}78\,\text{atm}$$

A determinação da pressão osmótica causada pela presença de uma determinada massa de uma substância conhecida permite a determinação da sua massa molar, sendo o método conhecido como *osmometria*.

$$\overline{M}_2 = \frac{m_2RT}{\pi V} = c_g \frac{RT}{\pi} \qquad (5.48),$$

onde c_g é a concentração do soluto expressa em gramas de soluto por litro de solução. Na prática, como a equação de van't Hoff é válida apenas para soluções diluídas, pode-se medir os valores de pressão osmótica obtida e extrapolar para a concentração nula, conforme mostra a Figura 5.5, de modo a se obter o valor $1/M_2$ no ponto onde a reta (extrapolada) corta o eixo de concentração c = 0.

EXEMPLO 5.8

Uma amostra de 15 g de uma substância desconhecida, quando dissolvidos em 1 L de água, apresenta uma pressão osmótica de $3{,}56 \times 10^5$ Pa (aprox. 3,51 atm). Calcular a massa molecular dessa substância, assumindo tratar-se de um não-eletrólito, considerando uma temperatura de 25 ºC.

Resposta:

Utilizando a Equação 5.48 e substituindo os respectivos valores, teremos que,

$$\overline{M}2 = \frac{m_2RT}{\pi V} = \frac{15\,\text{g} \times 0{,}082\,\text{atm} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\,\text{K}}{3{,}51\,\text{atm} \times 1\,\text{L}} = 104{,}3\,\text{g mol}^{-1}$$

A determinação da pressão osmótica pode muitas vezes ser experimentalmente dificultosa, mas a pressão osmótica pode ser bastante pronunciada, mesmo para so-

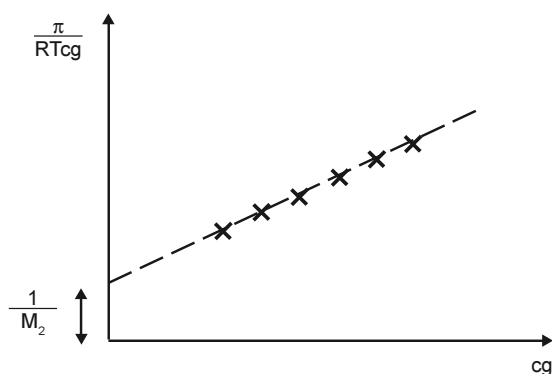



Figura 5.5 Pressão osmótica em função da concentração e cálculo da massa molar do soluto.

luções diluídas. Como as propriedades coligativas dependem apenas do número de partículas, a determinação da massa molecular de grandes moléculas (como polímeros ou proteínas) deve ser feita utilizando-se um método, tal como a osmose, onde o efeito seja mensurável mesmo em soluções diluídas[11].

O fenômeno da osmose cumpre um papel essencial no organismo. Uma célula, quando imersa em um meio aquoso no qual a pressão osmótica é menor que a pressão osmótica no interior da célula (meio hipoosmótico), tende a absorver água do meio. Da mesma maneira, quando a pressão osmótica no interior da célula for menor do que no meio externo (o meio é hiperosmótico em relação à célula) tende a perder água para este. O fato de a célula perder água é o fundamento da técnica de salgar a carne ou das frutas cristalizadas. A grande quantidade de sal ou de açúcar, segundo o caso, eleva imensamente a pressão osmótica, obtendo-se um efeito bactericida decorrente da perda do líquido intracelular. Quando a pressão osmótica interna da célula for igual à do meio, o meio é isosmótico com a célula.[12]

EM DETALHE

Osmose e tonicidade

Uma complicação adicional surge quando há *membranas seletivamente permeáveis* que permitem a passagem de solvente e de alguns tipos de soluto. As paredes celulares são membranas deste tipo, uma vez que permitem a passagem de água e algumas pequenas moléculas, mas impedem a passagem de moléculas mais volumosas. Neste caso, é necessária a definição de uma propriedade adicional chamada *tonicidade*. A Figura 5.6 ilustra o caso no qual um

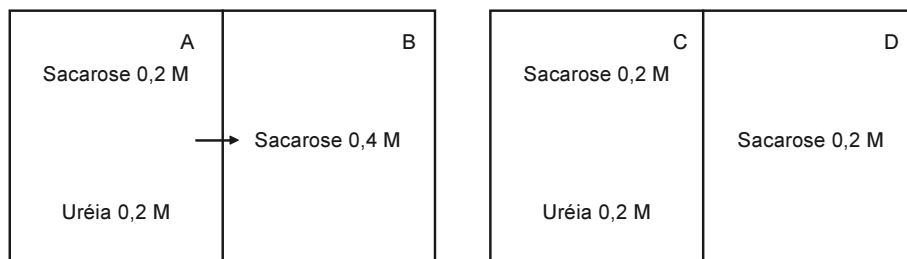



Figura 5.6 Definição de tonicidade mediante membranas seletivamente permeáveis.

[11] Para o cálculo de pressão osmótica em soluções com concentrações acima de 0,1 M, recomenda-se o uso da equação $\pi = (RT/V) \ln(P^o/P)$, onde P^o é a pressão de vapor na temperatura especificada e P é a pressão de vapor da solução, na mesma temperatura.

[12] O termo isotônico, além de isosmótico, tem um significado mais biológico, significando que a solução é compatível com a vida. Uma solução isosmótica de ácido sulfúrico não é considerada isotônica, por exemplo.

[13] Físico-química para biólogos, de J. Gareth Morris.

recipiente está dividido em dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável que permite a passagem de uréia, mas não a passagem de sacarose. Na primeira parte, temos que A é isosmótica com B, mas hipotônica em relação a B. No segundo caso, C é hiperosmótica em relação a D, embora seja isotônica em relação a D. A tonicidade é, portanto, uma medida da parcela da pressão osmótica determinada pelos solutos em relação aos quais a membrana é impermeável.

SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

As soluções aquosas de sais, ácidos e bases inorgânicas apresentam propriedades inteiramente distintas das até aqui consideradas. Estas soluções conduzem a corrente elétrica, razão pela qual recebem a denominação de soluções eletrolíticas. Ademais, o valor das propriedades coligativas em tais soluções é maior do que o valor correspondente nas soluções não-eletrolíticas. Uma solução 0,05 molal de cloreto de sódio em água produzirá efeitos crioscópicos, ebulioscópicos, tonométricos e osmóticos mais acentuados do que uma solução aquosa 0,05 molal em glicose, precisamente porque o número de partículas presentes é maior. Um mol de cloreto de sódio, quando se dissocia completamente, produz 1 mol de cátions e 1 mol de ânions, portanto 2 móis de partículas.

No estudo das soluções eletrolíticas, devemos distinguir os eletrólitos fortes, como NaCl, NaOH, KOH, HCl e HNO_3, nas quais a dissociação é completa, dos eletrólitos fracos, como ácido acético, amônia, acetato de chumbo, HgI e $Fe(CN)_6^{2-}$, cuja dissociação (ionização) é incompleta. Uma diferenciação experimental mais precisa de eletrólitos fortes e eletrólitos fracos envolve a mensuração de como varia a condutância equivalente de uma solução com a concentração[14]. Para eletrólitos fortes, a condutância equivalente aproxima-se de um valor facilmente obtido pela extrapolação da curva para concentração infinitesimalmente diluída. Os eletrólitos fracos, contudo, possuem uma dependência da condutância com a concentração, de tal modo que é impossível extrapolar um valor-limite.

O quociente entre o valor medido da propriedade coligativa e o valor teórico, isto é, o valor da propriedade coligativa numa solução não-eletrolítica de mesma concentração, é chamado de *fator de van't Hoff* – ***i***. As propriedades coligativas em soluções eletrolíticas podem ser expressas em função da concentração e deste fator, da seguinte maneira:

$$\Delta P = i\, x_2\, P^0 \qquad (5.49)$$
$$\pi = i\, c\, R\, T \qquad (5.50)$$
$$\Delta T_{eb} = i\, K_{eb}\, m \qquad (5.51)$$
$$\Delta T_f = i\, K_f\, m \qquad (5.52)$$

O fator de van't Hoff está ligado ao fato de que – devido à dissociação – o número de partículas em uma solução eletrolítica é maior do que o número de partículas em uma solução não-eletrolítica de mesma concentração. Como as propriedades coligativas dependem do número de partículas do soluto, é evidente que, ha-

[14] Ver Pilla II, p. 573-74.

vendo dissociação, seu valor deve-se acentuar. O valor de i varia entre 1 e ν (número máximo de espécies que provêm da dissociação). O número máximo de espécies é determinado pelas valências de cátion e ânion e é atingido em soluções bastante diluídas. No caso do NaCl e KBr, por exemplo, temos um cátion e um ânion, sendo o número máximo de espécies igual a 2. Eletrólitos deste tipo são denominados *uni-univalentes*[15]. Já o Na_2SO_4 é um eletrólito *uni-bivalente*[16].

Assim, de um modo geral, para eletrólitos

$$1 \leq i \leq \nu \qquad (5.53),$$

enquanto que para não-eletrólitos $i = 1$

De acordo com a teoria de Arrhenius da dissociação eletrolítica (veja adiante), é possível demonstrar que o fator de van't Hoff, constituindo-se em uma medida do número de partículas presentes, está relacionado ao *grau de dissociação* (ionização) α.

$$i = 1 + \alpha(\upsilon - 1) \Leftrightarrow \alpha = \frac{i-1}{\upsilon - 1} \qquad (5.54).$$

Esta relação, porém, vale apenas para eletrólitos fracos e soluções diluídas de eletrólitos fortes, pois em soluções concentradas as interações entre as espécies iônicas são muito fortes, e o grau de dissociação, obtido via propriedades coligativas, não coincide com aquele conseguido por outros métodos, como a condutimetria.

EXEMPLO 5.8

Na solução de cloreto de sódio a 0,9 % *(m/V)* – também denominada de *soro fisiológico* – o cloreto de sódio é uni-univalente e dissocia-se em dois íons. Sendo a mesma isotônica, e isoosmótica em relação à solução de glicose a 5% (veja Exemplo 5.6), os valores de pressão osmótica e de abaixamento crioscópico deverão ser $6{,}88\ 10^5$ Pa (6,82 atm) e 0,52 °C, respectivamente. Calcular os valores de i para o NaCl a partir dos valores de pressão osmótica e de ΔT_f.

Resposta

Para fins de cálculo, considera-se que a massa molecular do cloreto de sódio 58,45 g mol^{-1} e uma solução de 9 g em 1000 ml de água.

a) Para o caso da pressão osmótica:

$\pi = i\, n_2 R\, T / V = 6{,}88 \times 10^5 = i\ (9 / 58{,}45) \times 8{,}314 \times 298{,}2 / 0{,}001$.

Isolando, teremos que $i \approx 1{,}80$.

b) Para o caso do abaixamento crioscópico

$$0{,}52 = \frac{1{,}86 \times i \times 9 \times 1000}{58{,}45 \times 1000}, \text{ isolando } i, \text{ teremos que.}$$

Isolando, teremos que $i \approx 1{,}82$, que resulta ser um valor muito próximo de 1,80.

Como se pode observar, em ambos os casos a dissociação *teórica* foi de aproximadamente 80%, confirmando um leve afastamento em relação ao valor real de 100 % de dissociação.

Tomando como referência os dados calculados para a glicose no Exemplo 5.6, pode-se também verificar a diferença em relação a substâncias que sofrem dissociação em água, quando os valores de i de van't Hoff são maiores que a unidade.

[15] Indicando que tanto o ânion quanto o cátion são univalentes.

[16] Indicando cátion univalente, ânion bivalente.

EXEMPLO 5.10

Da mesma forma que o cloreto de sódio, as soluções de nitrato de prata (M = 169,9g . mol^{-1}) e de nitrato de potássio (M = 101,1g . mol^{-1}) são uniunivalentes (geram duas partículas quando em solução). Sendo ambas as substâncias sais de ácidos e bases fortes, podemos pressupor que o valor de i seja muito próximo daquele calculado para o NaCl no exemplo anterior. Com base nessas informações, calcular as concentrações de isotonia para $AgNO_3$ e KNO_3.

Resposta:

a) Utilizando a pressão osmótica:

$\pi_{nit.prata}$ = 687987,7 = 1,80 (m_2 / 169,9) × 8,314 × 298,2 / 0,001. Isolando, teremos que m_2= 26, 2 g.

O valor real é 27,4 g, o que significa uma diferença de 4,4 % em relação ao valor calculado teoricamente.

$\pi_{nit.potássio}$ = 687987,7 = 1,80 (m_2 / 101,1) × 8,314 × 298,2 / 0,001. Isolando, teremos que m_2= 15,6 g.

O valor real é 16,2 g, o que significa uma diferença de 4 % em relação ao valor calculado teoricamente.

b) Para o abaixamento crioscópico

Para o nitrato de prata temos:

$$0{,}52 = \frac{1{,}86 \times 1{,}80 \times \mathrm{m}_2 \times 1000}{169{,}9 \times 1000},\ m_2 = 26{,}4\ \mathrm{g}$$

Para o nitrato de potássio temos:

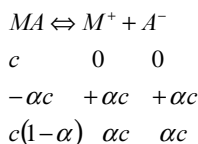
$$0{,}52 = \frac{1{,}86 \times 1{,}80 \times \mathrm{m}_2 \times 1000}{101{,}1 \times 1000},\ m_2 = 15{,}7\ \mathrm{g}$$

Conforme mencionado, para eletrólitos fortes, o grau de dissociação é de 100%, mas para eletrólitos fracos a dissociação é incompleta (α < 100 %). É possível mostrar que, quando a concentração diminui, o grau de dissociação de um eletrólito fraco aumenta. Este aumento da dissociação com a diluição é, na verdade, uma conseqüência do princípio de Le Chatelier e é chamado de *lei da diluição de Ostwald*.

EM DETALHE

Lei de diluição de Ostwald

Considerando um eletrólito fraco genérico MA, podemos escrever a sua dissociação e calcular as concentrações iniciais, as variações e as concentrações no equilíbrio como uma função simples do grau de dissociação α:

$$\begin{array}{lll} MA \Leftrightarrow & M^+ + & A^- \\ c & 0 & 0 \\ -\alpha c & +\alpha c & +\alpha c \\ c(1-\alpha) & \alpha c & \alpha c \end{array}$$

Logo, a constante de equilíbrio será:

$$K_C = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Uma vez que Kc é constante, esta equação mostra que, quando c aumenta, α deve diminuir e, reciprocamente, quando a concentração diminui, α deve aumentar. Este resultado – o aumento do grau de dissociação com a diluição – é conhecido como a lei de diluição de Ostwald.

O cálculo da massa molecular pode ser realizado utilizando-se exatamente as mesmas fórmulas que no caso das soluções não-eletrolíticas. Ademais, as propriedades coligativas podem ser utilizadas para o cálculo do grau de dissociação de um eletrólito. O grau de dissociação medido, contudo, é um grau aparente, pois ao relacionarmos a dissociação com as propriedades coligativas, negligenciamos as interações interiônicas (ver a seguir). Para eletrólitos fortes, por exemplo, a medição do grau de dissociação via propriedades coligativas eventualmente mostra um grau de dissociação inferior a 100%. Este valor é, porém, a dissociação aparente, pois o grau de dissociação real é 100%. O desvio deve-se às interações interiônicas.

Em soluções eletrolíticas, é útil a definição de *concentrações efetivas* que propiciam um dado efeito coligativo. Dentre elas, a mais usada é a osmolalidade, definida como o produto da molalidade pelo fator de van't Hoff:

$$m_{os} = i\,m = \frac{\Delta T_f}{K_f} \qquad (5.55).$$

A osmolalidade é uma grandeza experimental e mede portanto a molalidade total de todas as espécies iônicas, em soluções diluídas.

TEORIA DE ARRHENIUS DA DISSOCIAÇÃO ELETROLÍTICA

Há várias teorias que descrevem o comportamento de eletrólitos, a maioria das quais está além do âmbito do presente texto. Vamos, portanto, nos restringir à *teoria de Arrhenius da dissociação eletrolítica*.

De acordo com Arrhenius, *uma substância eletrolítica sofre dissolução de forma espontânea, por dissociação da mesma em íons de carga oposta*. Na solução, as interações interiônicas se cancelam mutuamente, de forma que as partículas comportam-se como se fossem neutras. Neste aspecto, a diferença das propriedades coligativas de uma solução eletrolítica em relação a uma solução não-eletrolítica seriam apenas devidas à diferença no número de partículas, levando às relações matemáticas vistas anteriormente.

A hipótese de Arrhenius, contudo, não é inteiramente correta porque negligencia, precisamente, as interações interiônicas que são bastante fortes. Ademais, negligencia o papel fundamental do solvente. Sendo o efeito destas interações mais acentuado à medida que aumenta a concentração, os desvios em relação às fórmulas deduzidas fazem com que as mesmas sejam somente válidas para soluções diluídas.

As interações interiônicas podem cumprir um papel significativo, levando, em soluções mais concentradas, a um comportamento que se desvia daquele deduzido para soluções mais diluídas. Outro aspecto que deve ser considerado é que a dissociação, via de regra, é incompleta, sendo completa somente em condições de diluição infinita.

ATIVIDADE

Conforme visto no Capítulo 4, o potencial químico depende da atividade, uma espécie de concentração efetiva, de acordo com a fórmula:

$$\mu = \mu^* + RT \ln a \qquad (5.56).$$

O símbolo (*) refere-se a um estado de referência, no qual a atividade tem um valor unitário. Um aumento da atividade implica sempre um aumento do potencial químico, de modo que podemos dizer que a atividade também mede a tendência à transformação. Para que possamos aplicar esta fórmula a casos concretos, precisamos definir claramente o tipo de concentração usado, bem como o estado de referência. Para o solvente, usamos como referência o solvente puro e definimos o "*sistema racional de atividades*" baseado na fração molar x_1. Para o soluto, usa-se um estado de referência hipotético e definimos o "*sistema prático de atividades*" baseado na molalidade.

Atividade do solvente

Para a definição, cálculo e medição da atividade do solvente, usamos o chamado sistema racional[17] de atividades, no qual o estado de referência é o líquido puro (isto é $x_1 = 1$). Se considerarmos o solvente enquanto líquido puro, o seu potencial químico depende de sua pressão de vapor de acordo com

$$\mu_1^*(l) = \mu_1^0(l) + RT\ln\left(\frac{P_1^*}{P^0}\right) \qquad (5.57).$$

O líquido puro, como sistema de referência, recebe o símbolo (*), sua pressão de vapor é P^* e o estado padrão é $P^0 = 1$ bar. O potencial químico do solvente na solução depende da sua pressão de vapor:

$$\mu_1(l) = \mu_1^0(l) + RT\ln\left(\frac{P_1}{P^0}\right) \qquad (5.58).$$

Combinando estas duas equações, teremos

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT\ln\left(\frac{P_1}{P^*}\right) \qquad (5.59).$$

Se a solução obedecer à lei de Raoult, teremos simplesmente

$$P_1 = x_1 P_1^* \qquad (5.60),$$

de onde, por substituição na equação anterior, teremos que:

$$\mu_1 = \mu_1^*(l) + RT\ln x_1 \qquad (5.61).$$

A equação assim obtida representa o potencial químico de uma solução ideal, conforme visto anteriormente. Se o comportamento for não-ideal, contudo, devemos usar a atividade no lugar da fração molar para o cálculo do potencial químico. Lembrando do Capítulo 4, no qual

$$\mu_1 = \mu_1^0(l) + RT\ln a_1 \qquad (5.62),$$

definimos, neste caso, o estado de referência como sendo o líquido puro a 1 bar. Considerando que o potencial químico não varia muito com a pressão teremos:

[17] "Racional" aqui significa que o sistema tem como referência a concentração expressa como razão do número de móis, isto é, a fração molar.

$$\mu_1 = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1 \qquad (5.63),$$

ou seja:

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} \qquad (5.64)$$

A atividade do solvente pode, portanto, em uma solução qualquer (ideal ou não-ideal) ser medida experimentalmente como o quociente entre a sua pressão de vapor na solução e sua pressão de vapor enquanto líquido puro. Caso a solução seja ideal, simplesmente $a_1 = x_1$.

EXEMPLO 5.11

Calcular a atividade da água numa solução de água e sacarose, na qual se constata que a pressão de vapor da água é de 78 Torr, a 50 °C, sabendo-se que, nesta temperatura, a pressão de vapor da água pura é de 93 Torr.

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^*_{H_2O}} = \frac{78\,\text{Torr}}{93\,\text{Torr}} = 0{,}839$$

A atividade relaciona-se à fração molar de modo geral por intermédio do *coeficiente racional de atividade – γ:*

$$a_1 = \gamma_1 x_1 \qquad (5.65).$$

Para fins de interpretação, $\gamma > 1$ significa um desvio positivo da lei de Raoult, $\gamma < 1$ um desvio negativo e $\gamma = 1$ um comportamento ideal.

Quando a solução for suficientemente diluída, ela obedecerá à lei de Raoult, de modo que possamos obter as seguintes relações-limite:

$$\lim_{x_1 \to 1} a_1 = x_1 \quad \Rightarrow \quad \lim_{x_1 \to 1} \gamma_1 = 1 \qquad (5.66).$$

Estas relações indicam que o desvio da idealidade do solvente diminui (o comportamento torna-se mais próximo do ideal), quanto mais diluída for a solução. Soluções suficientemente diluídas comportam-se de forma ideal.[18]

O conhecimento da atividade da água tem uma importância fundamental na conservação de alimentos[19]: A altas atividades ($1 < a < 0{,}90$), os alimentos podem sofrer fácil contaminação microbiológica, ao passo que a baixas atividades ($a < 0{,}3$), quando as moléculas de água estão praticamente formando poucas camadas de hidratação em torno do substrato, o crescimento de microrganismos é dificultado. O conhecimento da atividade da água no sistema é de importância essencial no controle do crescimento bacteriano: cada microrganismo tem um valor mínimo de atividade de água no meio, abaixo do qual ele não pode crescer[20].

Como o potencial químico do solvente depende da sua atividade, podemos expressar as propriedades coligativas como uma função desta. É possível mostrar que, para o abaixamento crioscópico,

[18] Isto não ocorre, porém, em soluções eletrolíticas.
[19] Ver Bobbio e Bobbio.
[20] Ver Florence e Attwood.

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H^0_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad (5.67),$$

e para a pressão osmótica:

$$\pi \overline{V}^0_1 = -RT \ln a_1 \qquad (5.68).$$

Atividade de solutos

Para o cálculo de atividade dos solutos, vamos considerar primeiro o caso de solutos voláteis. Neste caso, a situação é um pouco mais complicada do que para o solvente, porque o comportamento não irá se aproximar da lei de Raoult, mas, sim, deve-se aproximar da lei de Henry[21], quando o soluto estiver infinitamente diluído. Nesse caso, partindo do princípio que:

$$P_2 = k_2 x_2 \qquad (5.69)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln\left(\frac{P_2}{P_2^*}\right) = \mu_2^* + RT\ln\left(\frac{k_2 x_2}{P_2^*}\right) = \mu_2^* + RT\ln\left(\frac{k_2}{P_2^*}\right) + RT\ln x_2 \qquad (5.70).$$

O estado de referência pode então ser definido como aquele estado hipotético no qual o soluto puro obedece à lei de Henry, o que é chamado de um *estado diluído ideal*. Vamos chamar o potencial químico deste estado hipotético de μ^+_2:

$$\mu_2^+ = \mu_2^* + RT\ln\left(\frac{k_2}{P_2^*}\right) \qquad (5.71).$$

Para solutos ideais, teríamos simplesmente:

$$\mu_2 = \mu_2^+ + RT\ln x_2 \qquad (5.72).$$

Para solutos reais, por sua vez, teremos:

$$\mu_2 = \mu_2^+ + RT\ln a_2 \qquad (5.73).$$

Em uma solução volátil, a atividade do soluto pode ser definida simplesmente pela sua medida (experimental):

$$a_2 = \frac{P_2}{k_2} \qquad (5.74).$$

Uma vez que os *desvios da idealidade para o solvente desaparecem quando a composição da solução se aproxima do solvente puro, então os desvios da idealidade para o soluto desaparecem quando a concentração deste aproxima-se de zero*:

$$a_2 = \gamma_2 x_2 \qquad (5.75)$$

$$\lim_{x_2 \to 0} a_2 = x_2 \Rightarrow \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 = 1 \qquad (5.76).$$

[21] Ver no próximo capítulo. A lei de Henry diz que, para uma mistura de um gás em um líquido, a quantidade do gás dissolvido, expressa como fração molar, é proporcional à pressão parcial do gás sobre a mistura líquida, sendo a constante de proporcionalidade chamada de Constante da Lei de Henry k_2.

A atividade do soluto também pode ser expressa em função da molalidade ou da molaridade, desde que definamos o estado de referência de modo adequado. A definição da atividade usando molalidades e tomando como referência o soluto de molalidade unitária em uma solução diluída, ideal constitui-se o que se chama de "sistema prático das atividades". Em soluções diluídas, podemos expressar a relação entre a fração molar e a molalidade da seguinte forma:

$$x_2 \approx m_2 \frac{\overline{M}_1}{1000} \qquad (5.77).$$

Considerando que as frações molares são adimensionais, podemos incorporar os fatores de proporcionalidade e a molalidade unitária de referência na fórmula:

$$x_2 = A_2 \frac{m_2}{m_0} \qquad (5.78).$$

Aplicando-se esta relação na fórmula para o potencial químico para soluções diluídas ideais, teríamos:

$$\mu_2 = \mu_2^+ + RT \ln A_2 + RT \ln\left(\frac{m_2}{m_0}\right) = \mu_2^{+'} + RT \ln\left(\frac{m_2}{m_0}\right) \qquad (5.79).$$

Onde um novo estado-padrão (+′) foi definido. Assim, temos uma relação bastante simples entre o potencial químico e a molalidade. O estado de referência neste caso é o estado hipotético de um soluto de molalidade unitária comportando-se de acordo com a lei de Henry.

A atividade neste contexto é simplesmente:

$$a_2 = \gamma_2 \frac{m_2}{m_0} \quad \Rightarrow \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{m_2} \qquad (5.80).$$

Na última relação, omitimos m_0 por ser numericamente igual a 1. O coeficiente γ_2 recém-definido acima é chamado de "coeficiente de atividade prático" e aproxima-se da unidade quando a molalidade tende a zero.

Para solutos não-voláteis o coeficiente de atividade prático (e, portanto, a atividade) pode ser calculado a partir de um parâmetro chamado coeficiente osmótico. Para soluções *não-ideais de solutos não-eletrolíticos,* o abaixamento crioscópico está relacionado à molalidade por meio de:

$$\Delta T_f = (1 - j) K_f \, m \qquad (5.81),$$

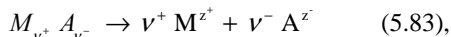
onde j mede empiricamente o desvio da idealidade. É possível mostrar que o coeficiente prático de atividade do soluto pode ser calculado a partir de uma integração gráfica de valores medidos de j para diferentes molalidades m.

$$\ln \gamma_2 = - \mathrm{j} - \int_0^m \frac{\mathrm{j}}{m} \mathrm{d}m \qquad (5.82).$$

Atividade em soluções eletrolíticas

Em soluções eletrolíticas, os desvios da idealidade são mais pronunciados, uma vez que as interações eletrostáticas carga-carga são muito mais fortes que as interações

dipolo-dipolo ou que as forças de London. Como há mais espécies presentes, é necessária uma definição de vários potenciais químicos e suas respectivas atividades e coeficientes práticos de atividade. Considerando um soluto iônico:

$$M_{\nu^+} A_{\nu^-} \rightarrow \nu^+ \mathrm{M}^{z^+} + \nu^- \mathrm{A}^{z^-} \qquad (5.83),$$

onde ν^+ e ν^-(e $\nu = \nu^+ + \nu^-$) são os números de cátions e ânions por fórmula e z^+ e z^- são as cargas de cátions e ânions. O potencial químico da espécie eletrolítica depende dos potenciais químicos do cátion e do ânion:

$$\mu = \nu^+ \mu_+ + \nu^- \mu_- \qquad (5.84)$$

com

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a^+ \quad \text{e} \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a^- \qquad (5.85).$$

Como não é possível medir a atividade combinada dos cátions e ânions, temos que definir a chamada *atividade iônica média,* que é a média geométrica das atividades dos cátions e ânions. A atividade do soluto é simplesmente a atividade iônica média elevada ao expoente igual ao número total de íons ν:

$$a = a_\pm^\nu = a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-} \qquad (5.86).$$

De modo semelhante, podem ser definidos o *potencial químico médio* e o *coeficiente de atividade iônica média* $\gamma\pm$

$$\nu\mu_\pm = \nu^+ \mu_+ \cdot \nu^- \mu_- \qquad (5.87),$$

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu^+} \cdot \gamma_-^{\nu^-} \qquad (5.88)$$

e a molalidade iônica média

$$m_\pm^\nu = (m_+^{\nu^+} \cdot m_-^{\nu^-}) = (\nu^{+(\nu^+)} \cdot \nu^{-(\nu^-)})\, m^\nu \qquad (5.89).$$

O potencial químico é, portanto,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_\pm^\nu = \left[\mu^0 + RT \ln (\nu^{+(\nu+)} \nu^{-(\nu-)})\right] + \left[\nu RT \ln m\right] + \left[\nu RT \ln \gamma_\pm\right] \qquad (5.90).$$

Sendo que $\gamma\pm$ pode ser determinado usando propriedades coligativas ou estimado teoricamente.

Força iônica e teoria de Debye-Hückel

O coeficiente de atividade iônica média $\gamma\pm$ pode ser calculado mediante o modelo teórico de Debye-Hückel.[22] Debye e Hückel calcularam o potencial elétrico gerado por um íon carregado eletricamente em conjunto com uma distribuição adicional de cargas iônicas positivas e negativas em torno deste íon de referência. A energia livre de Gibbs de excesso (e, portanto, o termo envolvendo o coeficiente médio de atividade) pode ser identificada com a parcela, devida às interações, do trabalho elétrico para "carregar" o íon. A expressão completa é bastante complicada, mas pode ser simplificada com algumas hipóteses, como por exemplo, de que a solução é diluída.

[22] Os detalhes da derivação do modelo de Debye-Hückel estão além dos limites do presente livro. O leitor interessado pode consultar, por exemplo, Castellan, p. 385-95.

Além disso, é necessária a introdução de algumas grandezas acessórias. Para tanto, é imprescindível definir a *força iônica* como uma grandeza que mede o efeito das cargas z_i:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 \qquad (5.91).$$

O somatório do produto da concentração molal pelo quadrado das cargas estende-se sobre todas as espécies iônicas participantes. De acordo com a chamada *expressão-limite da teoria de Debye-Hückel*, válida para soluções extremamente diluídas, o coeficiente de atividade da espécie iônica i é:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \qquad (5.92)$$

enquanto que o coeficiente de atividade iônica médio do eletrólito é:

$$\log \gamma_\pm = -A\,|z_+||z_-|\sqrt{I} \qquad (5.92),$$

A é uma constante, cujo valor é, para a água em condições ambiente,

$$A = 0{,}5092\ L^{1/2}/mol^{1/2}.$$

Para concentrações sucessivamente mais elevadas, a expressão precisa ser modificada para:

$$\log \gamma_\pm = -\frac{A\,|z_+||z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (5.93)$$

e

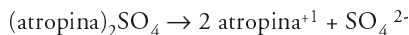
$$\log \gamma_\pm = -\frac{A\,|z_+||z_-|\sqrt{I}}{1+a_i B\sqrt{I}} + cI \qquad (5.93).$$

EXEMPLO 5.12

O sulfato de atropina é utilizado em produtos injetáveis e em colírios na forma de solução aquosa. Quimicamente, o sulfato de atropina (M = 694,8) é um sal conjugado de um ácido forte (divalente) e uma base fraca (monovalente). Calcular a força iônica (μ) e o coeficiente (racional) de atividade (γ) para uma solução 0,4 % (m/V).

Resposta

a) Cálculo da força iônica:
O sulfato de atropina dissocia-se em água, formando três íons a saber,

$$(\text{atropina})_2SO_4 \rightarrow 2\ \text{atropina}^{+1} + SO_4^{\ 2-}$$

Uma solução 0,4 % corresponde a uma solução 5,76 10^{-3} M.
Substituindo em

$$I = \frac{1}{2}\Sigma C_i Z_i^2 \text{, teremos que } I = \frac{1}{2}\Sigma\,(2\times 0{,}00576\times 1^2) + (1\times 0{,}00576\times 2^2) =$$

I = 0,0173

b) Cálculo do coeficiente de atividade (γ) =

$$\log \gamma_\pm = \frac{-0{,}509\ \times \text{Zc}\times \text{Za}\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} = \frac{-0{,}509\ \times 1\times 2\times \sqrt{0.0173}}{1+\sqrt{0.0173}}$$

Logo, log γ = – 0,1183 e, γ = 0,761

EXEMPLO 5.13

Calcular a força iônica *(I)* e o coeficiente de atividade *(γ)* para a solução de cloreto de sódio 0,9 %, sabendo que é um sal uniunivalente, com massa molecular 58,45 g mol-1.

Resposta

a) Cálculo da força iônica *(I)*

$$I = \frac{1}{2}\Sigma C_i Z_i^2, \text{ logo, } I = \frac{1}{2}\Sigma(1\times 0{,}1540\times 1^2) + (1\times 0{,}1540\times 1^2) = 0{,}1540$$

b) Cálculo do coeficiente de atividade

$$\log\gamma = \frac{-0{,}509\ \times 1\times 1\sqrt{0{,}154}}{1+\sqrt{0{,}154}} = -0{,}1435$$

Conseqüentemente, $\gamma \equiv 0{,}719$

6

Equilíbrios de fases multicomponente

Nos capítulos anteriores, estudamos sistemas de mais de um componente, restringindo, porém, a análise àqueles que apresentam apenas uma fase. Quando os sistemas apresentarem mais de uma fase, é preciso aprofundar e detalhar a análise, mas algumas ferramentas precisam ser primeiro definidas. Para tanto, é necessária a discussão de alguns conceitos gerais, como a miscibilidade de líquidos, a regra das fases, bem como uma análise mais aprofundada da lei de Raoult e dos seus desvios.

MISCIBILIDADE DE LÍQUIDOS

As razões microscópicas para que ocorra uma não-miscibilidade são diferenças de interação, como as existentes entre água e óleo, por exemplo. Água e alcoóis de baixa massa molecular são miscíveis entre si, mas, à medida que a mesma vai aumentando, a sua miscibilidade com a água diminui, pois a porção hidrofóbica da molécula cresce.

Termodinamicamente, a miscibilidade pode ser analisada em termos da variação de energia livre de Gibbs associada ao processo de formação da mistura, sendo

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (6.1).$$

O processo de mistura será espontâneo – os líquidos serão miscíveis – se $\Delta G < 0$. Como $\Delta S > 0$ na maior parte dos casos, sempre que se tiver $\Delta H \leq 0$ é garantido que a mistura ocorre. Pelo contrário, a mistura não ocorrerá – isto é, *os líquidos serão imiscíveis – somente se* ΔH*, além de positivo, for suficientemente grande para contrabalançar o efeito da entropia*. Isto pode ocorrer se as interações entre os líquidos misturados forem muito desfavoráveis. Mas, mesmo nestes casos, é possível que um aumento de temperatura leve o termo entrópico (quando negativo) a tornar-se (em módulo) maior que o termo entálpico, de modo que os líquidos tornam-se miscíveis a altas temperaturas.

REGRA DAS FASES

Antes de abordar esta regra de importância central na físico-química, alguns conceitos precisam ser definidos:

Fase: *Porção de matéria física e quimicamente homogênea.*

Número de componentes: *Número mínimo de constituintes quimicamente independentes necessários para especificar completamente a composição de todas as fases do sistema.*

A definição do número de componentes pode ser capciosa. Consideremos, por exemplo, a decomposição térmica do cloreto de amônio:

$$NH_4Cl\ (s) = NH_3\ (g) + HCl\ (g)$$

onde teremos duas fases, uma sólida e outra gasosa. Quanto ao número de componentes, não serão três, como se poderia pensar à primeira vista. Devido à existência da reação química (e à conseqüente existência de uma constante de equilíbrio), uma das concentrações dos produtos depende univocamente da outra e, portanto, se variássemos independentemente a quantidade de cloreto de amônia e HCl (ou NH_3), por exemplo, o número de componentes seria de dois. Caso iniciássemos com cloreto de amônia puro, o número de componentes seria apenas um, uma vez que ambas as concentrações de HCl e NH_3 estariam univocamente determinadas pela quantidade de cloreto de amônia que se decompõe.

Uma questão essencial que controla o comportamento de sistemas multifásicos e multicomponentes é o *número de graus de liberdade*, isto é, o número de variáveis que podemos manipular independentemente no sistema, sem alterar o número de fases presentes. Um sistema simples[1], por exemplo, com um componente e uma fase, possui grau de liberdade igual a dois, pois apenas duas variáveis – por exemplo, pressão e temperatura – são suficientes para descrever completamente o estado do sistema. Fixando-se a pressão e a temperatura, o estado do sistema está fixo, o que significa que outras propriedades, como densidade, tensão superficial ou índice de refração, tornam-se fixas e univocamente determináveis. Além de permitir especificar as variáveis necessárias (e evitar as supérfluas), a análise do número de graus de liberdade permite prever qual o número máximo de fases que pode estar presente sob determinadas condições e permite algumas inferências importantes sobre o comportamento do sistema, as quais podem ter importância analítica, como veremos a seguir.

Para um sistema contendo C componentes dispersos em F fases, o número total de variáveis é $2 + FC$, pois devemos considerar para cada fase os C componentes, resultado FC variáveis de concentração e, além disso, mais duas variáveis adicionais, pressão e temperatura. O *número total de graus de liberdade (L)* pode ser obtido subtraindo do número total de variáveis o número total de relações entre as variáveis. O número total de relações entre as variáveis em um sistema multifásico, multicomponente é determinado:

a) pelas *F relações* entre as frações molares (1 para cada fase):

$$\sum_i x_i = 1 \qquad (6.2)\ \text{e}$$

b) pelas *C(F-1)* relações de igualdade de potencial químico do componente *i* nas fases α e β.

$$\mu_i^{\alpha}(T,P) = \mu_i^{\beta}(T,P) \qquad (6.3).$$

[1] Estamos pressupondo que a quantidade de matéria permanece fixa no sistema (massa total, número total de móis).

O *número total de graus de liberdade é, portanto,* $L = (2 + FC) - [F + C(F\text{-}1)]$, ou seja,

$$L = C + 2 - F \qquad (6.4).$$

Esta relação, deve-se a Gibbs e é conhecida como *regra das fases*.

O número de graus de liberdade é dado, então, pelo número de componentes menos o número de fases mais dois. Um sistema bifásico com dois componentes possui 2 graus de liberdade:

$$L = C + 2 - F = 2 + 2 - 2 = 2$$

Neste sistema, por exemplo, fixando-se a pressão total e a temperatura, a composição de ambas as fases fica fixa.

Como situações de temperatura ou pressão constante são comuns, podemos trabalhar também com os graus de liberdade reduzidos. Se fixarmos a temperatura (ou a pressão), o número de graus de liberdade se reduz em um:

$$L^* = C + 1 - F \qquad (6.5).$$

Caso ambas, pressão e temperatura, sejam fixas, o número de graus de liberdade se reduz em dois:

$$L^{**} = C - F \qquad (6.6).$$

Podemos utilizar a regra das fases para calcular o número máximo de fases em um dado sistema. O número máximo corresponde à situação na qual o número de graus de liberdade reduz-se a zero. Um sistema de três componentes terá, portanto, no máximo cinco fases, um sistema de um componente (uma substância pura), no máximo três fases. Algumas substâncias puras podem-se apresentar em mais de uma forma sólida, como, por exemplo, o enxofre rômbico e monoclínico – e diversas outras manifestações de polimorfismo (ver Capítulo 1). Mesmo nestas situações, não é possível a coexistência de quatro fases (por exemplo, duas sólidas, uma líquida e uma vapor, pois o número de graus de liberdade seria negativo. A regra das fases proíbe, portanto, a existência de "pontos quádruplos" no diagrama de fases de substâncias puras.

Para uma substância pura, com duas fases (líquido e vapor por exemplo) o número de graus de liberdade é igual a um. Isto significa que pressão e temperatura não são independentes entre si, mas, sim, interdependentes e que portanto uma substância pura a uma dada pressão pode ter somente uma temperatura de ebulição, determinada univocamente por esta pressão. Reciprocamente, a pressão de vapor é determinada univocamente pela temperatura. Em um diagrama de fases de uma substância pura, as regiões monofásicas têm dois graus de liberdade ($L = 2$) e são áreas, as regiões bifásicas têm um grau de liberdade ($L = 1$) e são curvas, e o ponto triplo é o ponto trifásico onde, portanto, $L = 0$, ou seja, é um *ponto invariante*.

SOLUÇÕES IDEAIS COM VÁRIOS COMPONENTES VOLÁTEIS

Até agora, foram considerados sistemas aqueles nos quais o solvente era o único componente volátil, sendo os solutos considerados não-voláteis, isto é, sua pressão de vapor foi considerada igual a zero. Quando há uma mistura de mais de um componente volátil, a análise da pressão de vapor torna-se muito mais complexa.

Quando uma solução líquida contendo vários componentes voláteis é colocada em um recipiente evacuado, todos os componentes irão vaporizar parcialmente (embora em graus diferentes), formando *uma mistura gasosa cuja pressão total é a soma das pressões parciais dos componentes* (lei de Dalton, veja Capítulo 1).

$$P = P_1 + P_2 + \ldots + P_i + \ldots \qquad (6.7).$$

Por simplicidade, começaremos considerando uma solução líquida ideal, na qual a lei de Raoult vale para todos os componentes, ou seja, a pressão parcial de cada componente depende linearmente da sua fração molar, sendo cada constante de proporcionalidade igual à respectiva *pressão do líquido puro* P^0:

$$P_1 = x_1 P_1^0$$
$$P_2 = x_2 P_2^0$$
$$\ldots$$
$$P_i = x_i P_i^0 \qquad (6.8)$$

$$P = \Sigma P_i = \Sigma x_i P_i^0 \qquad (6.9)$$

Consideremos por simplicidade uma solução binária ideal constituída pelos componentes A e B. Nessa solução, tanto P_A quanto P_B são funções lineares das frações molares x_A e x_B e, portanto, a pressão total P também o será, como é visto na Figura 6.1.

Em uma solução binária ($C = 2$), o número de graus de liberdade é:

$$L = C + 2 - F = 4 - F \qquad (6.10)$$

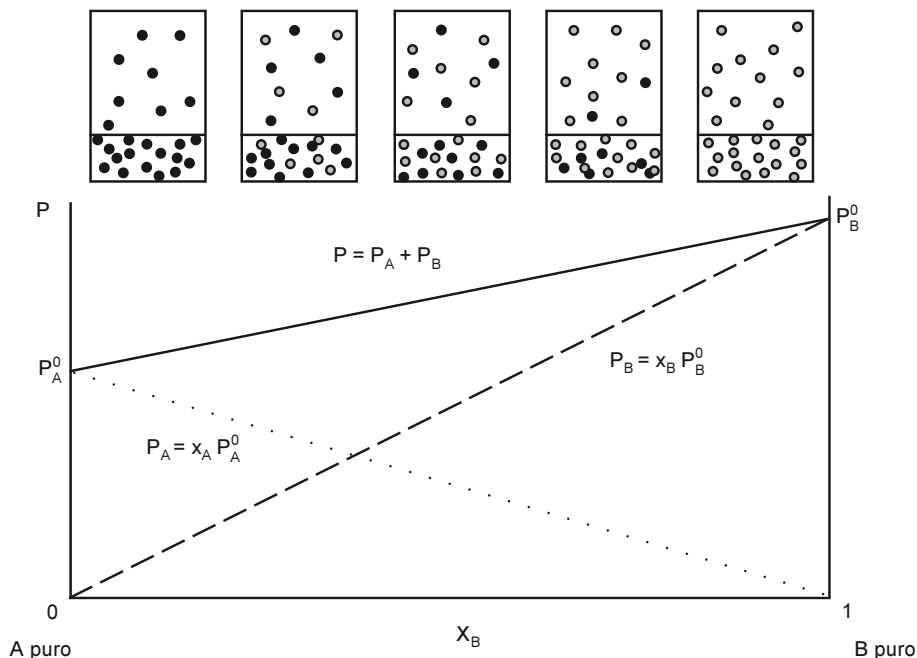



Figura 6.1 Lei de Raoult para soluções binárias com dois componentes voláteis.

Sendo $L = 3$ quando há uma fase ou $L = 2$ quando há duas fases em equilíbrio. Neste último caso, fixando-se a temperatura e a pressão, a composição de ambas as fases fica fixa. Alternativamente, fixando-se a temperatura e a composição da fase líquida, a pressão total e a composição da fase vapor ficam fixas.

Conforme visto anteriormente, o potencial químico para cada componente de uma solução ideal é inferior ao potencial da substância pura e depende apenas de sua fração molar, o que pode ser expresso por

$$\mu_i = \mu_i^O(T, P) + RT \ln x_i \qquad (6.11).$$

A energia livre envolvida no processo de formação de uma solução ideal é simplesmente:

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i \qquad (6.12).$$

E, uma vez que a entalpia de mistura é igual a zero, dizemos que a formação de uma solução ideal é de natureza puramente entrópica.

SOLUÇÕES REAIS E DESVIOS DA LEI DE RAOULT

Em uma *mistura real,* via de regra, as pressões parciais P_i exercidas pelo vapor de cada componente não estarão relacionadas à pressão da substância pura pela lei de Raoult, ou seja,

$$P_i \neq x_i\, P_i^0 \qquad (6.13).$$

Quando a lei de Raoult não é cumprida, dizemos que temos um *desvio*, que pode ser *positivo* (quando $P_i > x_i\, P_i^0$) ou *negativo* (quando $P_i < x_i\, P_i^0$). Um desvio positivo significa que as interações entre as moléculas dos dois líquidos (A com B) são mais fracas do que entre as moléculas de um mesmo líquido puros (A com A ou B com B). Neste caso, os líquidos misturados tornam-se mais voláteis do que o previsto em uma condição de solução ideal, ou seja, quando as diferenças entre as interações são desprezadas. A energia livre de excesso ΔG^E é positiva. Exemplos são a mistura etanol e benzeno, etanol e água, dioxano e água, acetona e CS_2.

Figura 6.2 Desvio positivo da lei de Raoult.

Se o desvio for negativo, as interações entre as moléculas dos dois líquidos A e B são mais favoráveis do que entre as moléculas de um mesmo líquido, de modo que a pressão de vapor dos líquidos é menor que a pressão de uma mistura ideal. A energia livre de excesso é negativa. As Figuras 6.2 e 6.3 mostram exemplos de sistemas com desvios positivos e negativos da lei de Raoult.

LEI DE HENRY E A SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS

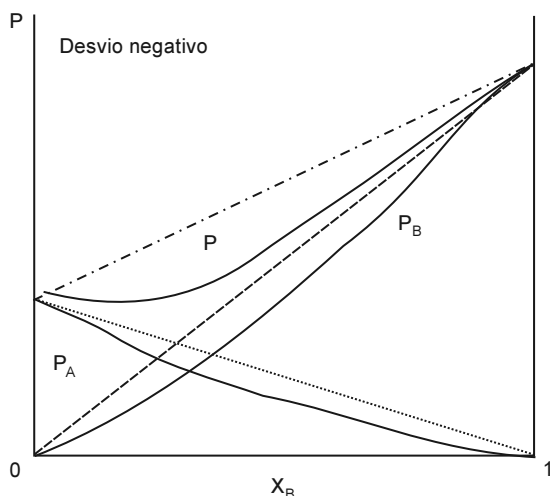



Figura 6.3 Desvio negativo da lei de Raoult.

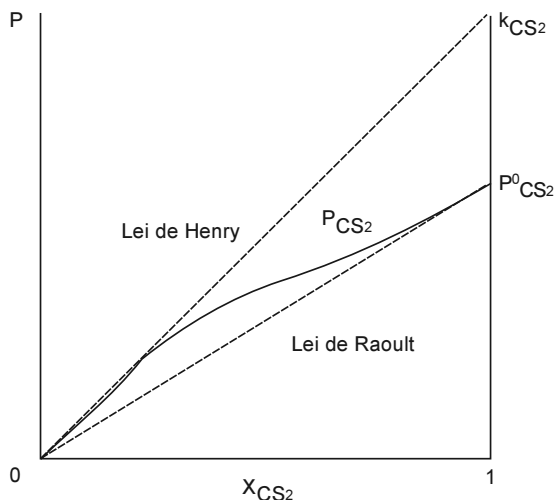



Figura 6.4 Lei de Henry para o sistema Acetona-CS_2.

Consideremos em detalhe o sistema acetona – CS_2 (Figura 6.4), que apresenta desvio positivo relativo à lei de Raoult. Obviamente, em se tratando de dois líquidos, não há muito sentido na distinção entre soluto e solvente. Contudo, vamos considerar solvente aquela espécie presente em maior quantidade.[2] A Figura 6.4 mostra que em soluções diluídas em acetona, quando o CS_2 é o solvente (componente majoritário), a lei de Raoult para a pressão de vapor do CS_2 é aproximadamente válida. Quando o CS_2 é *soluto* (componente minoritário), contudo, *sua pressão de vapor também varia linearmente com a sua fração molar*, mas desta vez a constante de proporcionalidade não é igual à pressão do CS_2 puro ($P^0{}_{CS2}$).

Esta relação de linearidade é conhecida como *lei de Henry* e pode ser expressa matematicamente por:

$$P_i = x_i\, k_i \qquad (6.14).$$

Esta relação vale somente para soluções diluídas, mas pode servir como uma estimativa mesmo em soluções não muito diluídas. O termo k_i é chamado de *constante da lei de Henry* e depende tanto da natureza do soluto quanto da do solvente. Uma *solução diluída ideal pode ser definida como aquela na qual o solvente obedece à lei de Raoult e o soluto, à lei de Henry.*

A lei de Henry também pode ser escrita na forma:

$$x_i = \frac{1}{k_i} P_i \qquad (6.15),$$

uma vez que x_i é a fração molar do componente i numa mistura líquida, podemos interpretá-la como sendo a sua "solubilidade". Para melhor entendermos o significado desta solubilidade, podemos comparar com a lei de Raoult, a qual, reescrita analogamente, seria:

$$x_i = \frac{1}{P_i^0} P_i \qquad (6.16).$$

[2] Uma possibilidade é evitar o uso dos termos "solvente" e "soluto" usando "componente majoritário" e "componente minoritário".

Quando o desvio for positivo, como no caso anterior, teremos

$$k_i > P_i^0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{k_i} < \frac{1}{P_i^0} \qquad (6.17),$$

ou seja, $x_i < x_i$ (ideal) quando P_i for fixo, o que mostra que em um desvio positivo a "solubilidade" é menor do que para uma solução ideal, a uma dada pressão parcial.

Uma aplicação da lei de Henry é o cálculo de solubilidade de gases em líquidos. De fato, podemos considerar um gás dissolvido em um solvente (como o oxigênio ou o gás carbônico na água) como a mistura líquida do solvente com o gás liquefeito. A mistura gasosa em equilíbrio com esta mistura líquida é constituída majoritariamente pelo gás, mas também contém o vapor do solvente, sendo a pressão do gás na mistura gasosa equivalente à pressão de vapor do gás liquefeito.

Assim, a lei de Henry permite descrever quantitativamente a solubilidade de gases em líquidos. Consideremos, por exemplo, uma solução de oxigênio gasoso em água. A quantidade de oxigênio dissolvido será pequena, de modo que a solução pode ser considerada como suficientemente diluída a ponto de podermos considerar que a água (solvente) segue a lei de Raoult e o oxigênio (soluto) segue a lei de Henry. A pressão parcial do oxigênio está relacionada à concentração do oxigênio na água por:

$$P_{O_2} = x_{O_2} k_{O_2}$$

A mesma relação seria válida para a dissolução do oxigênio em qualquer outro solvente, com a diferença de que a constante teria outro valor. Sempre é importante frisar que a constante da lei de Henry depende do soluto e do solvente.

Usualmente, a pressão é a variável independente e escrevemos a fórmula para expressar a fração molar de gás dissolvido em função da pressão parcial.

$$x_{O_2} = \frac{1}{k_{O_2}} P_{O_2}$$

Portanto, $1/k_{O2}$ pode ser interpretado como a solubilidade do oxigênio dissolvido em água, expressa em fração molar, quando a sua pressão parcial for de 1 atm. Em uma mistura de vários gases em contato com um líquido, teremos a lei de Henry aplicada separadamente a cada um dos componentes da mistura gasosa, considerando cada uma das pressões parciais.

Esta relação mostra que a solubilidade de um gás aumenta na proporção direta de sua pressão parcial. Este fato pode ser visto quotidianamente em refrigerantes, nas quais a diminuição súbita de pressão tende a fazer com que parte do gás dissolvido desprenda-se e passe para a atmosfera. Também temos conseqüências práticas. Tanto o oxigênio como o nitrogênio dissolvem-se no sangue, a altas pressões, em maior quantidade do que a baixas pressões. Os mergulhadores de profundidade ao respirarem gás comprimido a altas pressões têm, pois, uma maior concentração de nitrogênio no sangue. Caso retornem muito rapidamente à superfície, a queda abrupta de pressão diminuirá a solubilidade do nitrogênio no sangue, provocando a formação de bolhas que podem vir a bloquear os vasos sanguíneos (embolia gasosa). Outro exemplo prático é o cálculo da quantidade de oxigênio dissolvida na água de um lago

ou rio em função da pressão parcial do oxigênio atmosférico, a qual pode, dentre outros fatores, variar com a altura.

A lei de Henry é às vezes escrita em função da concentração molar:

$$c_i = k_i' P_i \qquad (6.18),$$

onde a constante k_i' tem a unidade de mol . L^{-1} . atm^{-1}.

EXEMPLO 6.1

Solubilidade de gases em líquidos

A 20 °C, a constante da lei de Henry para o oxigênio em água é de $2{,}95 \times 10^7$ Torr. Qual será a concentração molar do oxigênio na água em contato com o ar, a uma pressão total de 1 atm?

Resposta: Considerando o ar atmosférico como constituído de 20 % de oxigênio e 80 % de nitrogênio, a pressão parcial do oxigênio atmosférico será simplemente:

$$P_{O_2} = 0{,}2 \times 760\,\text{Torr} = 152\,\text{Torr}$$

e, portanto,

$$x_{O_2} = \frac{1}{k_{O_2}} P_{O_2} = \frac{1}{2{,}95 \times 10^7} \times 152 = 5{,}15 \times 10^{-6}$$

Para calcular a concentração em termos de concentração molar, consideremos 1 litro de água (55,55 móis de água) saturada de oxigênio nesta pressão parcial. O número de móis do soluto oxigênio pode ser calculado facilmente:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} \approx \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}} \quad \Rightarrow \quad n_{O_2} = x_{O_2} \times n_{H_2O} = 5{,}15 \times 10^{-6} \times 55{,}55\,\text{mol} = 2{,}86 \times 10^{-4}\,\text{mol}$$

Logo, a concentração molar de oxigênio em 1 litro de água será:

$$[O_2] = 2{,}86 \times 10^{-4}\,\text{mol/L}$$

EM DETALHE

Coeficientes de solubilidade de Bunsen e Ostwald

Da mesma forma que expressamos a concentração de uma solução utilizando diferentes expressões como molaridade, fração molar, molalidade, etc., também podemos expressar a solubilidade de gases em líquidos usando outros coeficientes derivados da constante da lei de Henry.

Se expressarmos a lei de Henry em função da fração mássico-volumétrica

$$\frac{m_i}{V_1} = k_i' P_i$$

e considerando que a massa do gás dissolvido é proporcional ao volume do gás medido a 0 °C, definimos o *coeficiente de solubilidade de Bunsen* α_B como

$$m_i \approx CTE \times (V_i)_{0^O C} \quad \Rightarrow \quad \frac{(V_i)_{0^O C}}{V_1} = \alpha_{B,i} P_i$$

Este coeficiente expressa o volume do gás, medido a 0 °C e 1 atm, que se encontra dissolvido em uma unidade de volume do solvente, quando a pressão parcial do gás for de 1

atm, a uma dada temperatura. Repare-se que o volume é medido a 0°C e 1 atm e não nas condições de temperatura e pressão em que o sistema se encontra.

De modo semelhante, podemos medir o volume do gás, na mesma temperatura e pressão parcial do sistema, obtendo um quociente adimensional chamado de *coeficiente de solubilidade de Ostwald* β_O.

$$\frac{V_i}{V_1} = \beta_{O,i}$$

Este coeficiente expressa o volume do gás, medido à temperatura T e à pressão parcial P_2, que se encontra dissolvido na unidade de volume do solvente. Este quociente não depende da pressão: na mesma medida em que a solubilidade aumenta com a pressão, o volume medido do gás diminui.

A consideração de uma solução de um gás em um líquido como a mistura do gás liquefeito com o líquido possibilita-nos também analisar o efeito da temperatura na solubilidade desse gás. Caso a solução seja ideal, não há entalpia de mistura[3], e *a entalpia de solução* é igual à *de condensação* (liquefação) do gás, ou seja, o negativo da entalpia de vaporização.

$$\Delta H_{sol} = -\Delta H_{vap} \qquad (6.19).$$

O processo de dissolução do gás no líquido é, portanto, exotérmico, o que implica que a solubilidade do gás diminui com o aumento da temperatura. Mesmo em soluções reais, nas quais $\Delta H_{sol} \neq -\Delta H_{vap}$, a entalpia de dissolução é, via de regra, exotérmica e o mesmo efeito da temperatura é observado.

Constata-se também que a solubilidade de um gás diminui com a adição de um sal, pois o sal, sendo fortemente solvatado, "compete" com o gás pelas moléculas de água.

EQUILÍBRIOS LÍQUIDO-VAPOR: ASPECTOS GERAIS

De acordo com as interações entre os diversos componentes, a mistura poderá ser aproximadamente ideal ou real, se houver desvios moderados fortes da lei de Raoult. Segundo o caso em questão, os equilíbrios líquido-vapor podem assumir formas diversas e ser classificados como:

1) Líquidos completamente miscíveis:

1.1) A pressão de vapor de qualquer composição da mistura é intermediária entre as pressões de vapor dos componentes puros P_A^0 e P_B^0 e, portanto, a temperatura de ebulição também é intermediária. Neste caso, incluem-se soluções ideais ou soluções reais com desvios (positivos ou negativos) fracos.

1.2) A pressão de vapor apresenta um máximo e, portanto, a temperatura de ebulição apresenta um mínimo. Acontece em misturas com fortes desvios positivos em relação à lei de Raoult.

1.3) A pressão de vapor apresenta um mínimo e, portanto, a temperatura de ebulição apresenta um máximo, como é o caso de misturas com fortes desvios negativos em relação à lei de Raoult.

[3] Ou seja, não há liberação ou absorção de calor associada ao processo de mistura.

2) Líquidos parcialmente miscíveis,
3) Líquidos imiscíveis.

Antes de analisar sistematicamente os diferentes sistemas, é necessário um certo cuidado na definição das variáveis, uma vez que temos uma mistura líquida e suas variáveis de composição, uma mistura gasosa e suas variáveis de composição e temos também a caracterização da composição do sistema como um todo. Vamos imaginar que temos um recipiente no interior do qual são colocados n_A móis de uma substância (A) e n_B móis de uma substância (B). As *variáveis de composição do sistema como um todo* ou *frações molares globais* X_i são definidas como

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad (6.20).$$

Caso o sistema separe-se em duas fases, teremos, *na fase líquida*, $n_A^{(L)}$ móis da substância (A) e $n_B^{(L)}$ móis da substância (B). As *variáveis de composição da fase líquida* serão, portanto:

$$x_A = \frac{n_A^{(L)}}{n_A^{(L)} + n_B^{(L)}}, \quad x_B = \frac{n_B^{(L)}}{n_A^{(L)} + n_B^{(L)}} \qquad (6.21).$$

Na fase vapor, teremos analogamente $n_A^{(V)}$ móis da substância (A) e $n_B^{(V)}$ móis da substância (B) e as *variáveis de composição da fase vapor serão*:

$$y_A = \frac{n_A^{(V)}}{n_A^{(V)} + n_B^{(V)}}, \quad y_B = \frac{n_B^{(V)}}{n_A^{(V)} + n_B^{(V)}} \qquad (6.22).$$

Se a pressão for elevada, de modo a suprimir totalmente a fase vapor, teremos somente a fase líquida presente e $X_i = x_i$ e as variáveis y_i são indefinidas. De modo complementar, caso a pressão seja de tal modo reduzida a ponto de o sistema encontrar-se inteiramente na fase vapor, $X_i = y_i$ e não haverá fase líquida (as variáveis x_i são indefinidas).

A Figura 6.5 esquematiza as variáveis relevantes para a análise.

Um dos objetivos centrais na análise do equilíbrio líquido-vapor é poder calcular a composição da mistura líquida e da mistura vapor, pois deste cálculo depende a teoria da destilação, como veremos adiante.

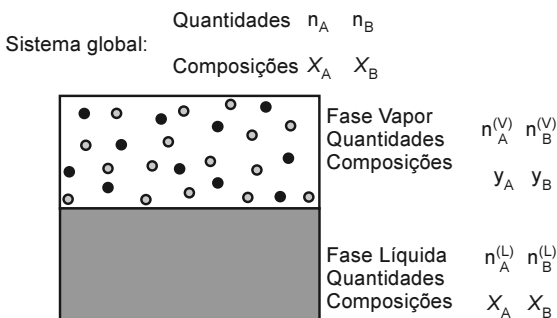



Figura 6.5 Variáveis relevantes em um sistema bifásico e binário.

LÍQUIDOS COMPLETAMENTE MISCÍVEIS

A importância da hipótese da solução ideal – da ausência ou equivalência das interações – é bastante útil na consideração do equilíbrio de fases em um sistema binário, pois podemos calcular, de modo particularmente simples, as variáveis de concentra-

ção. Vamos considerar um sistema bifásico e binário – com uma fase líquida e uma fase vapor e dois componentes voláteis – que possui uma composição x_A, x_B na fase líquida e outra composição y_A, y_B na fase vapor. Quando o sistema é mantido a uma dada *temperatura T constante*, a regra das fases mostra-nos que o número de graus de liberdade é apenas 1:

$$L^* = C + 1 - F = 2 + 1 - 2 = 1, \qquad (6.23),$$

de modo que se fixando a pressão total, a composição de ambas as fases fica fixa. Vale também que se fixando a composição da mistura líquida, a pressão total e a composição da mistura vapor ficam fixas.

A pressão parcial de cada componente é dada pela lei de Raoult. A pressão total da mistura gasosa é a soma das pressões parciais, sendo, portanto, uma função simples da fração molar de qualquer um dos componentes, uma vez que a outra fração molar pode ser calculada diretamente utilizando $x_A + x_B = 1$.

Se

$$P_A = x_A P_A^0 \text{ e } P_B = x_B P_B^0$$

logo

$$P = P_A + P_B \Rightarrow P = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0)x_A \qquad (6.24).$$

Na mistura gasosa, admite-se que há um comportamento ideal (lei de Dálton das misturas gasosas ideais, veja no Capítulo 1), de modo que a pressão parcial de um componente na fase gasosa é proporcional à sua fração molar *na fase gasosa* e permite, portanto, um cálculo desta fração molar:

$$P_A = y_A P, \qquad P_B = y_B P \qquad (6.25),$$

ou, expresso como a fração molar em função da pressão:

$$y_A = \frac{P_A}{P} \qquad y_B = \frac{P_B}{P} \qquad (6.26).$$

EXEMPLO 6.2

Cálculo da composição do vapor a partir da composição do líquido.

O benzeno e o tolueno formam uma solução aproximadamente ideal. Sabendo-se que a 25 °C a pressão de vapor do benzeno é de 94,6 Torr e a pressão de vapor do tolueno é de 29,1 Torr, calcule a pressão total, as pressões parciais e a composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida de 1,6 móis de benzeno e 0,4 móis de tolueno.

Uma vez que a soma total de móis na mistura líquida é 1,6 + 0,4 = 2,0, pode-se calcular que a solução líquida tem variáveis de concentração

$$x_T = 0{,}2, \; x_B = 0{,}8$$

onde os índices T e B referem-se ao tolueno e ao benzeno.

As pressões parciais, portanto, serão

$$P_B = x_B P_B^0 = 0{,}8 \times 94{,}6 = 75{,}7 \text{ Torr}$$

$$P_T = x_T P_T^0 = 0{,}2 \times 29{,}1 = 5{,}8 \text{ Torr}$$

e a pressão total será, portanto, $P = 75{,}7 + 5{,}8 = 81{,}5$ Torr.

Para calcularmos a composição do vapor, precisamos considerar a parcela da pressão total pela qual o vapor de cada substância é responsável:

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{75{,}7}{81{,}5} = 0{,}93 \qquad y_T = \frac{P_T}{P} = \frac{5{,}8}{81{,}5} = 0{,}07$$

É claro que, devido ao fato de a mistura ser binária, $x_B + x_T = 1$, bem como $y_B + y_T = 1$ e, de fato, somente seria necessário o cálculo de uma das variáveis y_i para definir completamente a composição do vapor.

A partir das Equações 6.21, 6.22 e 6.23 é possível mostrar que o *vapor é relativamente mais rico naquele componente que for o mais volátil.* Se, por exemplo, o componente (A) for mais volátil que o componente (B) (ou seja $P_A^0 > P_B^0$), pode-se mostrar que:

$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B} \qquad (6.27).$$

Podemos calcular a pressão total também a partir das variáveis de composição da mistura gasosa:

$$P = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_A^0 + y_A(P_B^0 - P_A^0)} \qquad (6.28).$$

Assim, a pressão total pode ser expressa tanto em função da composição da mistura líquida quanto da composição da mistura gasosa, como se deprende da Figura 6.6. A reta do gráfico à esquerda é a Equação 6.24 e a curva do gráfico à direita, a 6.28.

A utilidade das relações citadas reside no fato de que, sabendo a composição da mistura líquida, podemos saber tanto a pressão quanto a composição da mistura gasosa em equilíbrio. Isto tem várias implicações na descrição teórica do processo de destilação. Na prática, o caminho mais fácil para o cálculo da pressão total, em função da composição, ou vice-versa, passa pelo cálculo das pressões parciais, como visto no exemplo anterior. Em alguns casos, contudo, apenas a composição do vapor ou a pressão total são conhecidas, e precisamos aplicar, por exemplo, a Equação 6.28.

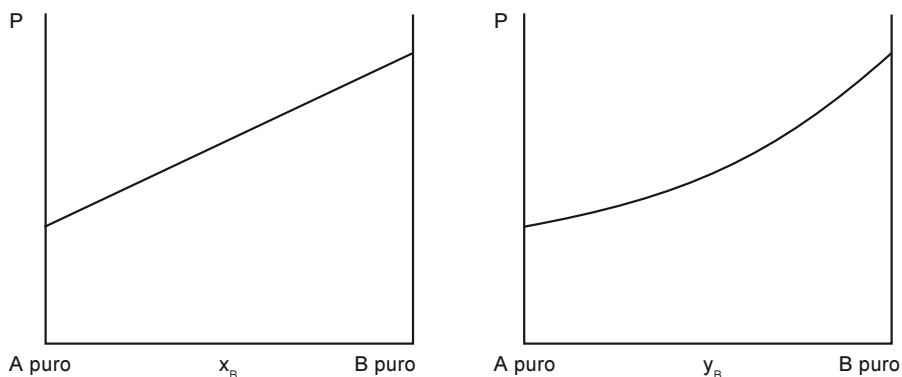



Figura 6.6 Pressão total em função da composição da mistura líquida ou da composição da mistura vapor, em um sistema binário a temperatura constante.

EXEMPLO 6.3

Cálculo da composição da mistura líquida a partir da mistura vapor

Considere a mistura binária de benzeno e tolueno a 25 °C (veja os dados a respeito das pressões dos líquidos puros no exemplo anterior). Em um sistema no qual se estabelece um equilíbrio líquido-vapor, constata-se que a mistura vapor contém 85% em móis de benzeno. Qual a pressão total e qual a composição da mistura líquida?

Utilizando a Equação 6.28 e substituindo os respectivos valores, temos que:

$$P = \frac{P_T^0 P_B^0}{P_T^0 + y_T(P_B^0 - P_T^0)} = \frac{29{,}1 \times 94{,}6}{29{,}1 + 0{,}15 \times (94{,}6 - 29{,}1)} = 70{,}7\,\text{Torr}$$

As pressões parciais podem ser calculadas a partir da Equação 6.26:

$$P_B = y_B P = 0{,}85 \times 70{,}7 = 60{,}1\,\text{Torr}, \qquad P_T = y_T P = 0{,}15 \times 70{,}7 = 10{,}6\,\text{Torr}$$

Finalmente, pela lei de Raoult, a composição da mistura líquida é dada por:

$$x_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{60{,}1}{94{,}6} = 0{,}64, \qquad x_T = \frac{P_T}{P_T^0} = \frac{10{,}6}{29{,}1} = 0{,}36$$

EM DETALHE

1) *Demonstração de que o componente mais volátil está presente em maior quantidade no vapor*:

Por hipótese, vamos supor que o componente (A) é o mais volátil. Ou seja:

$$P_A^0 > P_B^0 \quad \Rightarrow \quad \frac{P_A^0}{P_B^0} > 1$$

Por meio das definições das frações molares nas diferentes fases,

$$x_A = \frac{P_A}{P_A^0} \qquad x_B = \frac{P_B}{P_B^0}$$

$$y_A = \frac{P_A}{P} \qquad y_B = \frac{P_B}{P}$$

chegamos a

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A}{P_B} \qquad e \qquad \frac{x_A}{x_B} = \frac{P_A}{P_B}\frac{P_B^0}{P_A^0} = \frac{y_A}{y_B}\frac{P_B^0}{P_A^0}$$

Portanto,

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A}{x_B}\left(\frac{P_A^0}{P_B^0}\right)$$

De acordo com a nossa hipótese inicial, o termo entre parênteses é maior que 1, logo

$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$$

Como queríamos demostrar.

2) *Dedução da relação entre a pressão total e a fração molar na mistura vapor.*

A partir da lei de Dalton aplicada à mistura gasosa ideal e substituindo a pressão de vapor de (A) e a pressão total expressa em termos da composição da mistura líquida na fórmula, teremos uma expressão da composição da mistura vapor em função da composição da mistura líquida.

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A P_A^0}{P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0)x_A} \quad \Rightarrow \quad y_A P_B^0 + y_A x_A (P_A^0 - P_B^0) = x_A P_A^0$$

Portanto, isolando x_A,

$$x_A = \frac{y_A P_B^0}{P_A^0 - y_A (P_A^0 - P_B^0)}$$

Substituindo novamente este x_A na equação que define a pressão total em função desta variável, teremos a relação entre a pressão total e y_A.

$$P = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) \times \frac{y_A P_B^0}{P_A^0 - y_A (P_A^0 - P_B^0)} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_A^0 + y_A (P_B^0 - P_A^0)}$$

A pressão total pode ser representada em um gráfico abrangendo ambas as representações da Figura 6.6, de modo que podemos avaliar diretamente a composição do líquido e do vapor (Figura 6.7).

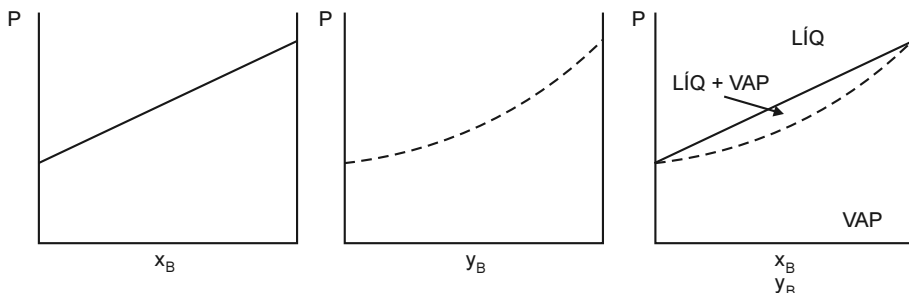



Figura 6.7 Pressão em função da composição de ambas as misturas (líquida e vapor) para um sistema binário, a temperatura constante.

Nesta forma de representação, a variável de concentração mais conveniente é a *fração molar global* X_i. Acima da linha de composição do líquido, ou seja, quando a pressão for suficientemente elevada, temos o sistema constituindo uma fase líquida e, conseqüentemente, $X_i = x_i$. Abaixo da linha de composição do vapor, a baixas pressões, o sistema constitui-se em uma mistura monofásica gasosa, sendo, portanto, $X_i = y_i$. Demarcada por estas duas linhas, está compreendida a região bifásica, onde uma mistura gasosa e uma mistura líquida coexistem. Resumindo: a altas pressões, há uma mistura líquida, a pressões intermediárias existem duas fases e a baixas pressões, o sistema é uma mistura gasosa.

A Figura 6.8 mostra, em detalhe, o mesmo diagrama final da Figura 6.7, incluindo o esquema para o cálculo das quantidades relativas das duas fases. A linha *a-b-c-d-e* mostra uma *linha de composição constante*, também chamada de *isoplética*. Iniciando a uma pressão elevada, em *a,* o sistema é uma mistura líquida de composição global[4] definida X_A (e $x_A = X_A$). Quando a pressão atinge o ponto *b*, ($P = P'$)

[4] A fração molar escrita como X_1 (X maiúsculo) representa a fração molar da espécie 1 na composição *global* do sistema.

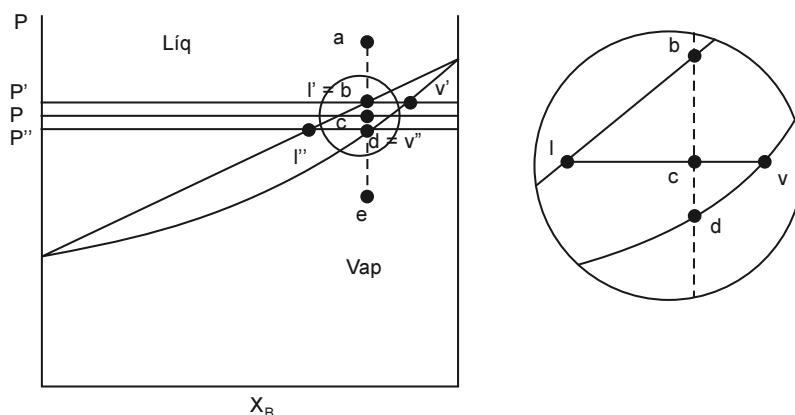



Figura 6.8 Pressão em função da global: diagrama de fases para um sistema binário a temperatura constante, com detalhe para a regra da alavanca.

forma-se o primeiro vapor, de composição *v'*, em equilíbrio com um líquido de composição *l'*. À medida que a pressão vai-se reduzindo, *tanto a mistura líquida quanto a mistura gasosa alteram a sua composição* e, ao mesmo tempo, a sua *proporção relativa*. No ponto *c*, temos uma mistura líquida de composição *l* em equilíbrio com um vapor de composição *v*. Quando a pressão exercida sobre o sistema corresponde àquela no ponto *d*, (isto é, *P''*), temos a presença da última quantidade de líquido de composição *l"*, em equilíbrio com o vapor (o qual constitui praticamente toda a amostra) de composição *v''*. Finalmente, a pressões abaixo desta, em direção ao ponto *e*, teremos um sistema composto inteiramente por componentes gasosos.

A linha horizontal (*l-v*) que une o ponto representativo da composição do líquido ao ponto representativo da composição do vapor em equilíbrio, a uma dada pressão, chama-se *linha de amarração*. As composições que delimitam uma linha de amarração a uma dada pressão são fixas e invariáveis, pois o número de graus de liberdade deste sistema binário e bifásico, a pressão e a temperatura constantes, é igual a zero ($L^{**} = 0$), de acordo com a Equação 6.6.

O detalhe na Figura 6.8 permite-nos examinar a proporção relativa das quantidades de líquido e de vapor no equilíbrio. Esta proporção pode ser calculada com a *regra da alavanca*, segundo a qual *a proporção de líquido para vapor corresponde à proporção dos "braços de alavanca" do vapor para o líquido, ou seja*:

$$n^{(L)} \times \overline{cl} = n^{(V)} \times \overline{vc} \Rightarrow n^{(L)} \times (X_A - x_A) = n^{(V)} \times (y_A - X_A) \qquad (6.29).$$

A Figura 6.9 mostra como a alteração da posição relativa de x_A, y_A e X_A, altera as quantidades relativas da fase líquida e da fase vapor.

Repare que a regra de alavanca diz respeito à quantidade total de cada fase (líquida ou vapor). Podemos expressar a regra da alavanca de modo análogo utilizando as frações molares do líquido, vapor e global do líquido (B) no lugar do líquido (A) e chegaríamos exatamente aos mesmos resultados.

$$n^{(L)} \times (X_B - x_B) = n^{(V)} \times (y_B - X_B) \qquad (6.30).$$

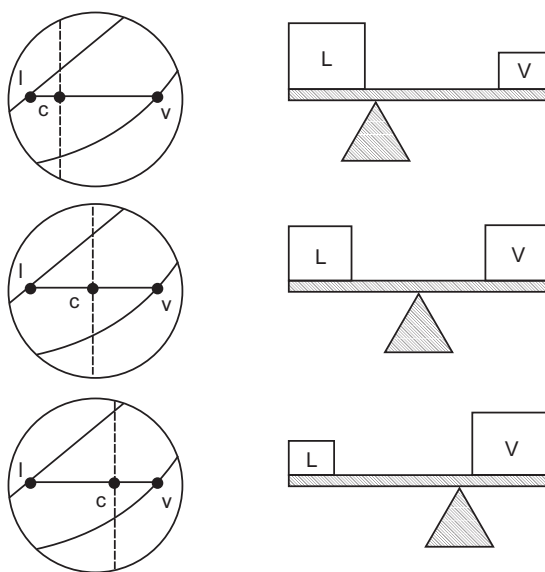



Figura 6.9 A regra da alavanca e as quantidades relativas de líquido e vapor em equilíbrio, a temperatura e a pressão fixas.

Quando a composição for expressa em *fração mássica* no lugar de fração molar, a proporção relativa entre líquido e vapor pode ser calculada por uma fórmula semelhante a esta, porém expressa em termos das massas e não dos números de móis.

$$m^{(L)} \times \overline{cl} = m^{(V)} \times \overline{vc} \Rightarrow m^{(L)} \times (X'_A - x'_A) = m^{(V)} \times (y'_A - X'_A) \qquad (6.31).$$

EXEMPLO 6.4

Regra da Alavanca

Sabendo-se que a 25 °C a pressão de vapor do benzeno é de 94,6 Torr e a pressão de vapor do tolueno é de 29,1 Torr, calcule quais as fases em equilíbrio e suas quantidades quando misturamos 1,6 móis de benzeno e 0,4 móis de tolueno em um recipiente em que podemos controlar a pressão. Suponha três casos:

A pressão total é mantida em 60 Torr.
A pressão total é mantida em 70 Torr.
A pressão total é mantida em 90 Torr.

Solução: A composição da mistura é a mesma analisada no Exemplo 6.2. No presente caso, contudo, não sabemos se os componentes encontram-se misturados em uma fase líquida, numa fase vapor ou se ambas as fases coexistem. A melhor maneira para esquematizar as quantidades é usar as frações molares globais, que neste caso são:

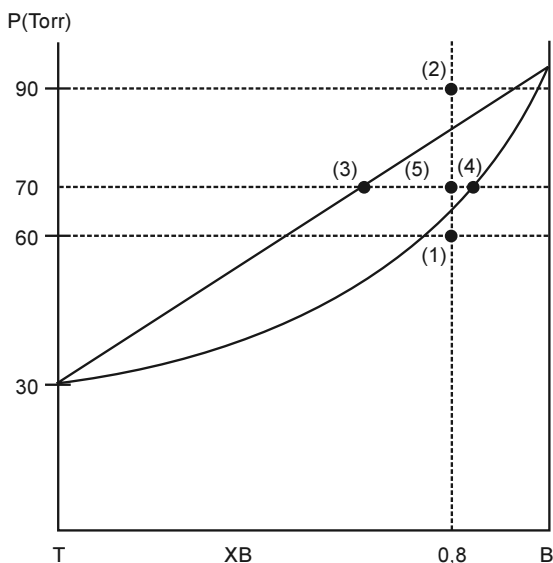
$$X_T = 0{,}2 \text{ e } X_B = 0{,}8$$

A *menor* pressão compatível com a existência de duas fases seria a correspondente ao caso no qual *praticamente toda a mistura está na fase vapor* ($y_T = X_T = 0{,}2$) e um traço apenas está na fase líquida. A pressão total seria calculável de acordo com:

$$P = \frac{P_T^0 P_B^0}{P_T^0 + y_T(P_B^0 - P_T^0)} = \frac{29{,}1 \times 94{,}6}{29{,}1 + 0{,}20 \times (94{,}6 - 29{,}1)} = 65{,}2\,\text{Torr}$$

A *maior* pressão compatível com a existência de duas fases seria a correspondente ao caso no qual *praticamente toda a mistura está na fase líquida* ($x_T = X_T = 0{,}2$) e um traço apenas está na fase vapor. A pressão total seria calculável de acordo com:

$$P = P_B^0 + x_T\left(P_T^0 - P_B^0\right) = 94{,}6 + 0{,}2 \times (29{,}1 - 94{,}6) = 81{,}5\,\text{Torr}$$

Somente se 65,2 Torr < P < 81,5 Torr teremos a presença de duas fases. A situação está esquematizada na figura a seguir.

O caso a), portanto, corresponde a uma situação na qual a pressão de 60 Torr é muito pequena para que se estabeleça um equilíbrio líquido-vapor. Teremos o sistema integralmente na fase vapor e a composição da fase vapor será $y_T = 0{,}2$. O ponto (1) na figura representa o sistema em tais condições.

No caso c), a pressão de 90 Torr é demasiado elevada e o sistema encontra-se integralmente na fase líquida, cuja composição será $x_T = 0{,}2$. O ponto (2) na figura é o ponto representativo do sistema para este caso.

No caso b), quando a pressão total é de 70 Torr, o ponto representativo do sistema é (5) e a pressão é intermediária, portanto, teremos de fato um equilíbrio entre duas fases.

A composição da fase líquida pode ser calculada a partir de

$$P = P_B^0 + x_T\left(P_T^0 - P_B^0\right) \quad \Leftrightarrow \quad 70 = 94{,}6 + x_T \times (29{,}1 - 94{,}6) \quad \Rightarrow \quad x_T = 0{,}38$$

Este corresponde ao ponto (3) na figura.

A composição da fase vapor pode ser calculada seja a partir de:

$$P = \frac{P_T^0 P_B^0}{P_T^0 + y_T(P_B^0 - P_T^0)}$$

ou, o que é mais fácil, a partir das pressões do tolueno e benzeno,

$$P_T = x_T P_T^0 = 0{,}38 \times 29{,}1 = 11{,}1\,\text{Torr}, \quad \Rightarrow \quad y_T = \frac{P_T}{P} = \frac{11{,}1}{70} = 0{,}16$$

Este é o ponto (4) da figura. A aplicação da regra da alavanca aos pontos (3), (4) e (5) leva a:

$$n^{(L)} \times (X_A - x_A) = n^{(V)} \times (y_A - X_A) \Rightarrow n^{(L)} \times (0{,}20 - 0{,}38) = n^{(V)} \times (0{,}16 - 0{,}20)$$

portanto,

$$n^{(V)} = 4{,}5 \times n^{(L)}$$

mas como

$$n^{(V)} + n^{(L)} = 2 \text{ móis}$$

teremos que

$$n^{(L)} = 0{,}36 \text{ móis e } n^{(V)} = 1{,}64 \text{ móis}$$

Sabendo que a composição do líquido é x_T = 0,38 e a do vapor em equilíbrio com o líquido, y_T = 0,16, as quantidades detalhadas de cada substância em cada fase serão:

$$n_T^{(L)} = 0{,}14 \text{ móis}, \quad n_B^{(L)} = 0{,}22 \text{ móis},$$

$$n_T^{(V)} = 0{,}26 \text{ móis}, \quad n_T^{(L)} = 1{,}38 \text{ móis}$$

É fácil de conferir que tanto a soma dos números de móis em cada fase quanto a dos números de móis de cada componente nas diferentes fases coincide com os valores esperados. Fica como exercício aplicar a regra da alavanca em função das frações molares do benzeno, o que levará exatamente ao mesmo resultado.

EM DETALHE

Dedução da regra da alavanca

A partir das definições das frações molares das fases e global, teremos:

$$X_A - x_A = \frac{n_A}{n} - \frac{n_A^{(L)}}{n^{(L)}} = \frac{n_A n^{(L)} - n_A^{(L)} n}{n n^{(L)}}$$

$$y_A - X_A = \frac{n_A^{(V)}}{n^{(V)}} - \frac{n_A}{n} = \frac{n_A^{(V)} n - n_A n^{(V)}}{n n^{(V)}}$$

Mediante a substituição de $n_A = n_A^{(L)} + n_A^{(V)}$, podemos, após alguma manipulação algébrica, mostrar que ambos os numeradores das frações da direita são iguais, de modo que

$$n^{(L)}(X_A - x_A) = n^{(V)}(y_A - X_A)$$

DIAGRAMAS P × T × COMPOSIÇÃO E T × COMPOSIÇÃO

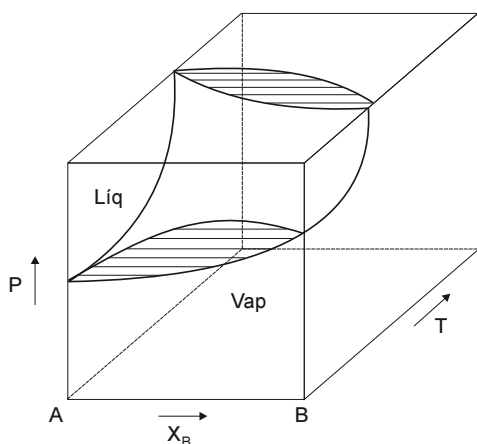



Figura 6.10 Diagrama tridimensional pressão, temperatura e composição para uma mistura binária.

A partir de agora, vamos analisar o caso mais geral no qual também a temperatura pode variar. De acordo com a regra das fases,

$$L = C + 2 - F = 4 - F$$

um sistema de dois componentes e uma fase possui três graus de liberdade. Quando se formam duas fases, o número de graus de liberdade se reduz a dois. Uma descrição completa do comportamento do sistema, incluindo regiões monofásicas e polifásicas é efetuada utilizando-se um diagrama tridimensional (Figura 6.10). Variando a temperatura, as curvas de composição do líquido e do vapor agora formam superfícies de composição.

Podemos distinguir a região bifásica entre as duas superfícies, bem como as regiões mo-

nofásicas do líquido (acima da região bifásica, ou seja, a pressões elevadas ou temperaturas reduzidas) e do vapor (a baixas pressões ou altas temperaturas).

Os diagramas pressão *versus* composição, até agora considerados, nada mais são do que seções à temperatura constante, isto é, "fatias" verticais de diagramas tridimensionais semelhantes ao da Figura 6.10. Aumentando a temperatura, as pressões de vapor dos líquidos puros e das misturas crescem. O diagrama tridimensional também sugere a possibilidade de se explorar o equilíbrio líquido-vapor, variando isobaricamente a temperatura, isto é, em "fatias" horizontais, resultando gráficos de temperatura *versus* composição, como mostrado na Figura 6.11.

Isto é o mais comum na prática, pois é mais fácil trabalhar com uma variação isobárica da temperatura do que com uma variação isotérmica da pressão. Um diagrama *T versus* composição pode ser qualitativamente obtido de um diagrama pressão *versus* composição mediante inversão deste último (isto é, colocando-o de "cabeça para baixo"). De fato, se B for mais volátil do que A ($P_B^0 > P_A^0$), significa que a temperatura de ebulição de B será inferior a de A ($T_B^0 < T_A^0$).

TEORIA DA DESTILAÇÃO

Os diagramas que mostram o equilíbrio líquido-vapor em função da temperatura e da composição são extremamente adequados para se entender as particularidades que ocorrem nos processos de destilação. Podemos aqui distinguir a *destilação em equilíbrio*, sendo a composição global do sistema constante e descrita por um ponto no diagrama e a *destilação fracionada*, com separação de partes – frações – para posterior aquecimento ou resfriamento, visando a uma separação mais efetiva entre componentes mais e menos voláteis.

Na destilação em equilíbrio, mostrada na Figura 6.12, o ponto representativo do sistema percorre uma isoplética, sob condições de pressão constante. Uma mistura líquida de composição *a* é aquecida até que, no ponto *b*, na temperatura T_1, forma-se o primeiro vapor, com composição v_1, em equilíbrio com o líquido com composição idêntica à original (l_1). Um aquecimento posterior altera a proporção entre a mistura líquida e o vapor, bem como as composições de ambas. No interior da região bifásica, por exemplo, no ponto *c*, a uma temperatura T_2, existe uma mis-

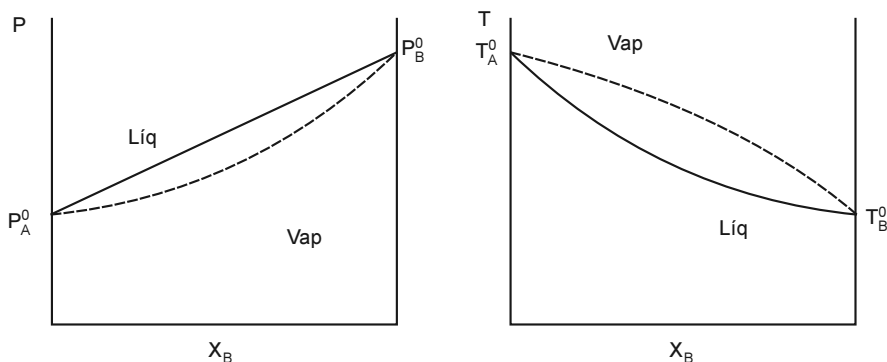



Figura 6.11 Diagramas temperatura *versus* composição.

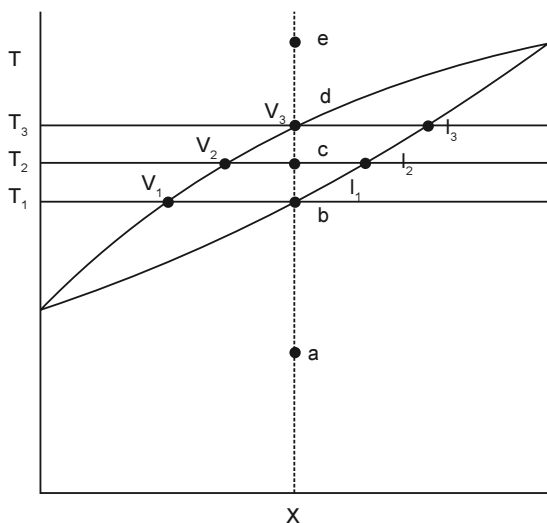



Figura 6.12 Destilação em equilíbrio, à pressão constante.

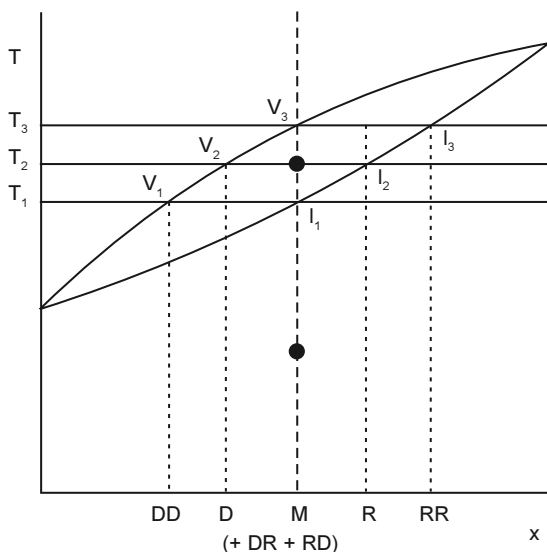



Figura 6.13 Destilação fracionada.

tura líquida de composição l_2 em equilíbrio com uma mistura gasosa de composição v_2, cuja proporção relativa pode ser calculada pela regra da alavanca. Ao se atingir a temperatura T_3, o sistema é constituído de uma mistura de vapor de composição v_3, sendo que a última gota da mistura líquida a desaparecer possui a composição dada pelo ponto l_3. Um aquecimento posterior manterá o sistema como uma mistura gasosa (monofásica), atingido o ponto *e*.

A destilação fracionada (Figura 6.13) ocorre quando, ao se atingir a região bifásica, as duas fases são separadas e tratadas isoladamente[5]. Um líquido de composição M é aquecido até uma temperatura T_2, quando se formam uma mistura líquida de composição l_2 e uma mistura gasosa de composição v_2. Enquanto esta última fração – o chamado destilado (D) – é separada e resfriada (ao se promover a sua condensação), a primeira mistura restante é resfriada e constitui-se no chamado resíduo (R). Tanto o destilado D quanto o resíduo R são novamente submetidos a processos de aquecimento. O aquecimento do destilado a uma temperatura inferior T_1 forma novas fases vapor e líquidas que se constituirão, respectivamente, em um novo destilado (ou, como podemos chamar, o "destilado do destilado" DD), bem como em um "resíduo do destilado" (RD). O aquecimento do resíduo original a uma temperatura T_3 forma um destilado (DR) e um resíduo (RR). O processo pode suceder numa seqüência de etapas, mostradas simplificadamente na Figura 6.13.

A repetição deste processo em uma forma algo diferente está esquematizada na Figura 6.14. Este processo levará, no final, à obtenção, no destilado,[6] do componen-

[5] Na prática, as fases não são tratadas isoladamente, mas, sim, em um aparato no qual se estabelece um gradiente de temperaturas e concentração. Para efeitos da explicação teórica da prática da destilação, contudo, é útil considerar como se as fases fossem de fato tratadas separadamente.

[6] Melhor dizendo, de acordo com a nomenclatura acima descrita, no "destilado do destilado do destilado..."

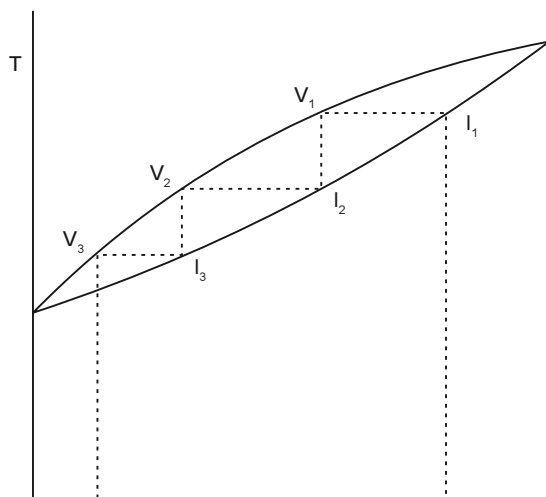



Figura 6.14 Destilação fracionada e pratos teóricos.

te mais volátil no seu estado puro e no resíduo do componente menos volátil puro. Ao aquecer o sistema a uma temperatura T_1 o vapor formado tem composição v_1 e, ao ser condensado, fornece um líquido l_2 que pode novamente fornecer um vapor com composição v_2. Este vapor, quando condensado e novamente aquecido, resulta em um vapor v_3 e assim por diante.

Na prática, esta separação é efetuada de modo contínuo por meio de uma *coluna de fracionamento, a qual* é aquecida na sua base, onde existe um gradiente de temperatura ao longo. No topo da coluna, emerge o componente mais volátil que é condensado e recolhido. Este componente (o destilado do destilado do destilado...., ou simplemente o "destilado") tem sua composição dependente do número de equilíbrios estabelecidos (na Figura 6.14, cada equilíbrio é um patamar ou "degrau"), o qual, por sua vez, depende da altura da coluna e do gradiente de temperatura, isto é, depende da eficácia da coluna de destilação. A descrição quantitativa da eficácia de uma coluna de fracionamento pode ser feita utilizando-se do conceito de "*prato teórico*", que significa uma separação em termos de composição igual à de um patamar de equilíbrio líquido-vapor, conforme mostra a Figura 6.14, ou seja, em termos de "degraus". Nesta figura, uma mistura de composição inicial $X_{i,B}$, após destilação fracionada em uma coluna com eficácia de três pratos teóricos, resulta em uma mistura de composição $X_{f,B}$. Podemos dizer qua a construção geométrica do conceito de pratos teóricos nos *diagramas temperatura* versus *composição* leva à "*regra da escada abaixo*": *a composição do destilado obtido em uma coluna de uma dada eficácia é obtida "descendo" tantos degraus quantos forem os pratos teóricos*. Tais degraus são construídos com sucessivos segmentos horizontais e verticais dentro da região bifásica.

Quando a mistura líquida apresentar um *forte desvio positivo* em relação à lei de Raoult, eventualmente, a pressão de vapor da mistura poderá apresentar um *máximo de pressão* em uma determinada composição, chamada de *composição azeotrópica* ou *azeótropo*. A mistura nesta composição tem, portanto, pressão maior que cada um dos componentes puros. Um azeótropo nestas condições irá se constituir em um *mínimo* em uma curva de temperatura *versus* composição, isto é, apresentará uma temperatura de ebulição inferior aos líquidos puros. Um desvio positivo representa uma energia livre de excesso positiva, e algumas misturas líquidas, como dioxano e água ou água e etanol apresentam azeótropo. A destilação fracionada com um número suficiente de pratos teóricos de uma mistura líquida apresentando um azeótropo com ponto de ebulição mínimo irá resultar na separação do *azeótropo no destilado*[7] e

[7] Como podemos facilmente ver ao aplicar a "regra da escada abaixo" no diagrama correspondente na Figura 6.15.

de um dos componentes puros no resíduo. No caso da mistura água e etanol, a destilação fracionada produz uma mistura azeotrópica com 4,5% de peso em água, que possui ponto de ebulição de 78 °C.

De modo análogo, podemos tratar os sistemas nos quais um *forte desvio negativo* faz com que haja uma mistura de *pressão de vapor mínima*, isto é, de *ponto de ebulição máximo*. Nestes sistemas, a energia livre de excesso é fortemente negativa e existem interações bastante favoráveis entre os dois líquidos, a ponto de torná-los muito menos voláteis do que seria o caso de uma mistura ideal. No caso, a destilação fracionada separará o azeótropo no resíduo e um dos componentes puros no destilado. Misturas apresentando azeótropos com ponto de ebulição máximo ou mínimo são mostradas na Figura 6.15. Um exemplo é o azeótropo de água e HCl, com 80% em peso de água, o qual possui ponto de ebulição de 108,6 °C.

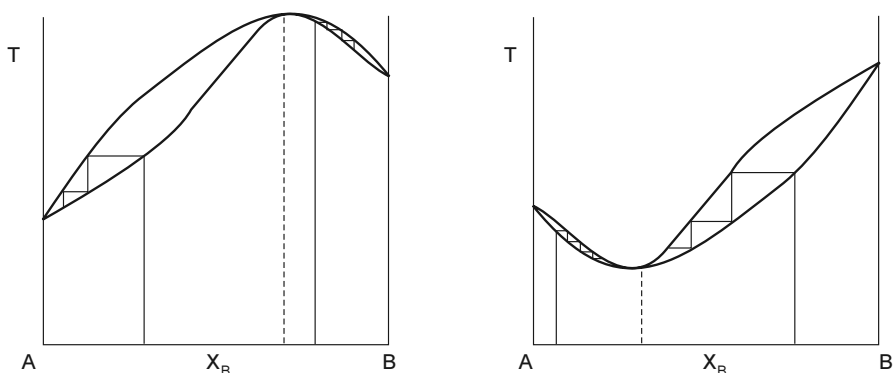



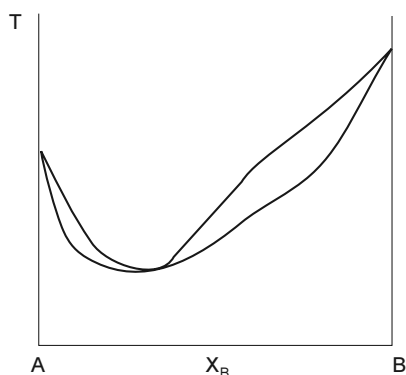
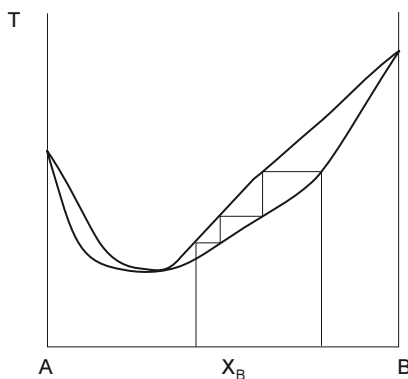
Figura 6.15 Destilação fracionada em azeótropos (a) com um máximo, (b) com um mínimo.

Apesar da aparência bastante distinta, o comportamento qualitativo de sistemas ideais ou com desvio positivo ou negativo é, sob certos aspectos, semelhante. Em todos é válida a *regra de Konowaloff*: "O componente que, adicionado a uma solução, aumentar sua pressão total de vapor, estará presente em maior proporção no vapor do que no líquido".

A destilação fracionada cumpre um papel essencial no laboratório, na purificação e na recuperação de solventes, bem como na tecnologia, principalmente no fracionamento do petróleo para obtenção de gasolina, querosene, óleo diesel, etc.

EXEMPLO 6.5

Destilação e pratos teóricos

Com base no diagrama hipotético a seguir, calcule a composição da mistura vapor que sai de uma coluna com três pratos teóricos de eficiência, caso a mistura inicial contenha 80% de B. Caso a coluna fosse arbitrariamente eficaz, o que se obteria no destilado e no resíduo?

Seria formado no vapor, após três pratos teóricos, uma mistura com cerca de 45% de B. Se a coluna tiver eficácia suficientemente grande, forma-se um azeótropo com cerca de 30% de B no destilado e o resta, no resíduo, o componente B puro.

LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

Em todos os casos até agora considerados, sempre se supôs que houvesse miscibilidade completa, ou seja, qualquer que fosse a proporção dos componentes A e B na mistura líquida, sempre havia apenas uma fase líquida. Em algumas misturas, como por exemplo, água e fenol, ou hexano e nitrobenzeno, isto não ocorre. Nestes casos, dependendo da proporção de líquido adicionada, ocorre separação de fases, o que pode ser visto como uma conseqüência de um desvio positivo muito acentuado da lei de Raoult, uma vez que as interações são tão desfavoráveis que induzem à separação de fases.

Quando se parte de água pura e adiciona-se gradativamente fenol, a 50 °C, constata-se que inicialmente todo o fenol adicionado se dissolve na água, de forma que temos um sistema monofásico, uma mistura homogênea. Quando, porém, a proporção de fenol em massa na solução chega a 11%, constata-se que se formam duas fases, sendo que uma delas em quantidade apenas incipiente. Uma adição posterior de *fenol altera a proporção* entre estas fases, *mas não a sua composição*: qualquer

que seja a quantidade de fenol adicionada, teremos uma *fase rica em água* (com 11% de fenol em peso) e uma *fase rica em fenol* (com 63% de fenol em peso).[8] Finalmente, quando a quantidade de fenol adicionada superar os 63%, o sistema volta a ficar homogêneo. A Figura 6.16 mostra o resultado desta seqüência de adições.

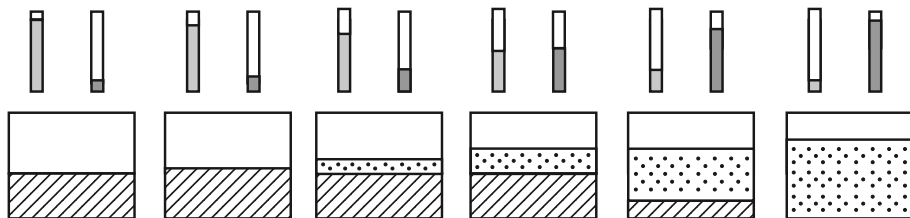



Figura 6.16 Adição de fenol em água e miscibilidade parcial. As duas misturas que se separam não são água e fenol puros, mas soluções de fenol em água e água em fenol.

Pode-se dizer que a concentração de saturação do fenol em água é de 11% de fenol, em peso, e a concentração de saturação da água em fenol, de 37 % de água, também em peso (= 63 % de fenol).

A regra das fases permite-nos compreender por que a composição de ambas as fases permanece fixa. Em um sistema de dois componentes e duas fases, a pressão constante,

$$L^* = 3 - F = 1, \qquad (6.32),$$

de modo que, fixando-se a temperatura, se fixa univocamente a composição. A proporção relativa das fases pode ser calculada pela regra da alavanca, uma vez conhecendo-se a composição global do sistema. Vamos chamar de fase (I) aquela rica em água e de fase (II) a rica em fenol e vamos assumir que se formam $m^{(I)}$ gramas da fase (I), a qual possui composição em termos de fração mássica $x'^{(I)}_F$, e $m^{(II)}$ gramas da fase (II), que possui composição em termos de fração mássica $x'^{(II)}_F$. Caso a fração mássica global do sistema seja X'_F, a aplicação da regra da alavanca[9] será simplesmente:

$$m^{(I)} \times \left(X'_F - x'^{(I)}_F\right) = m^{(II)} \times \left(x'^{(II)}_F - X'_F\right) \qquad (6.33).$$

EXEMPLO 6.6

São misturadas 4,50 g de fenol e 5,50 g de água em um tubo de ensaio, e o sistema é mantido em 50 °C. Espera-se a formação de uma mistura homogênea ou a separação de duas fases? Por quê? Caso haja separação de duas fases, quanto haverá de fenol e quanto haverá de água em cada uma delas?

Solução:

A mistura formada terá fração mássica global de fenol de 0,45, o que corresponde, nesta temperatura, a um sistema no qual há formação de duas fases, (I) e (II) com $x'^{(I)}_F$ = 0,11 e $x'^{(II)}_F$= 0,63. Aplicando a regra da alavanca, teremos:

[8] Sempre é bom frisar: no caso dos líquidos parcialmente miscíveis, como água e fenol, quando se formam duas fases, estas fases *não são* água e fenol, mas, sim, "água com fenol" e "fenol com água".

[9] Aqui poderíamos expressar a regra da alavanca em função da composição mássica da água ou então em função da composição em termos de fração molar de água ou fenol. Tomando como referência as frações molares, a regra da alavanca nos levaria ao cálculo das quantidades relativas em termos de números de móis.

$$m^{(I)}\times\left(X'_F - x'^{(I)}_F\right)=m^{(II)}\times\left(x'^{(II)}_F - X'_F\right) \quad\Leftrightarrow\quad m^{(I)}\times(0{,}45-0{,}11)=m^{(II)}\times(0{,}63-0{,}45)$$

ou seja,

$$0{,}34\times m^{(I)} = 0{,}18\times m^{(II)} \quad\Rightarrow\quad m^{(I)} = 0{,}53\times m^{(II)}$$

Como

$$m^{(I)} + m^{(II)} = 10g \quad\Rightarrow\quad 0{,}53\times m^{(II)} + m^{(II)} = 10\text{g}$$

isso que resulta em

$$m^{(I)} = 3{,}46\text{g}, \quad e \quad m^{(II)} = 6{,}54\text{g}$$

Como a fase (I) tem 11% de fenol em massa e 3,46 g, é fácil calcular quanto terá de fenol em massa total, que será 0,11 × 3,46 g = 0,38g. O resultado completo final será:

$$(I)\begin{Bmatrix} m_F^{(I)} = 0{,}38\text{g} \\ m_A^{(I)} = 3{,}08\text{g} \end{Bmatrix}, \qquad (II)\begin{Bmatrix} m_F^{(II)} = 4{,}12\text{g} \\ m_A^{(II)} = 2{,}42\text{g} \end{Bmatrix}$$

Em alguns sistemas de líquidos parcialmente miscíveis, um aumento da temperatura produz uma diminuição da diferença entre a composição das duas fases, até o desaparecimento de uma das fases em determinada temperatura – que para o sistema água-fenol é de 65,9 °C. Acima desta temperatura – chamada de *temperatura consoluta superior* – existe uma miscibilidade completa. A Figura 6.17 mostra um diagrama de solubilidade parcial para o sistema água-fenol.

Podemos analisar este diagrama isotermicamente (linha *abcde*) ou isopleticamente (linha *cfij*). Uma pequena quantidade de fenol em água dissolve-se resultando em uma mistura homogênea (ponto *a*). Apenas a partir da concentração de saturação (ponto *b*), teremos uma separação entre duas fases, caracterizadas por concentrações *b* (rica em água) e *d* (rica em fenol). Uma adição posterior de fenol mantém as concentrações destas fases e altera a sua proporção. A linha *b-d* é, portanto, uma

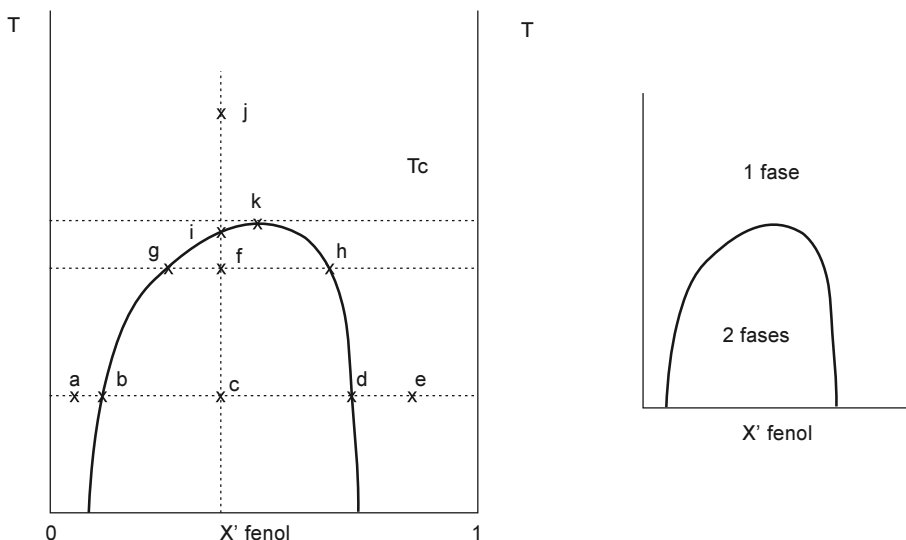



Figura 6.17 Diagrama de miscibilidade parcial do fenol na água.

"linha de amarração" no diagrama. Qualquer ponto nesta linha, onde temos duas fases a pressão e a temperatura constantes, é invariante de acordo com a regra das fases. O ponto *e* corresponde a uma adição suficientemente grande de fenol a ponto de o sistema voltar a apresentar uma fase apenas. O diagrama da Figura 6.17 pode ser traçado, então, para várias temperaturas, analisando-se quais as concentrações que provocam o aparecimento e o desaparecimento das duas fases, como na linha *gfh*. Este procedimento, porém, é muito trabalhoso.

Para se determinar o contorno do diagrama, contudo, o melhor método é o da isoplética (curva de composição constante). Ao se misturar fenol em água em uma dada quantidade, por exemplo, o ponto *c*, formam-se duas fases. Aquecendo-se o sistema, a proporção e a composição das duas fases altera-se. Quando o ponto representativo do sistema global é o ponto *f*, as duas fases em equilíbrio são representadas por *g* e *h*. Um aquecimento suficiente para levar o sistema ao ponto *i* induz o desaparecimento de uma das fases e o sistema passa a ser homogêneo. Determinando a temperatura de homogeneização para diferentes composições, é possível traçar de modo simples o diagrama de equilíbrio dos líquidos parcialmente miscíveis. Na mesma figura, o ponto *k* corresponde à composição do sistema na última porção bifásica, na temperatura consoluta superior.

Além de sistemas exibindo uma temperatura acima da qual a miscibilidade é completa (temperatura consoluta superior), há sistemas com miscibilidade completa somente a baixas temperaturas (temperatura consoluta inferior), como no caso da água e trietilamina. Em outros casos, o sistema pode apresentar temperaturas consolutas superior e inferior (como o sistema água e nicotina).

Gráficos como os das figuras anteriores consideram que o sistema está a uma pressão suficientemente elevada, de modo que apenas as fases condensadas precisam ser consideradas, isto é, ignora-se o vapor em equilíbrio. Quando a pressão for reduzida, o equilíbrio líquido-vapor desloca-se para temperaturas mais baixas, de modo que o diagrama passa a ficar algo mais complexo, conforme mostrado na Figura 6.19.

Neste diagrama, podemos observar três regiões bifásicas (uma líquido-líquido $L_1 + L_2$ e duas líquido-vapor, $L_1 + V$ e $L_2 + V$)[10], além de uma reta trifásica (*fgh*). Quando o ponto representativo do sistema encontra-se nesta reta, estarão em equilíbrio uma fase líquida de composição *f*, uma outra fase líquida de composição *h* e uma fase vapor de composição *g*.

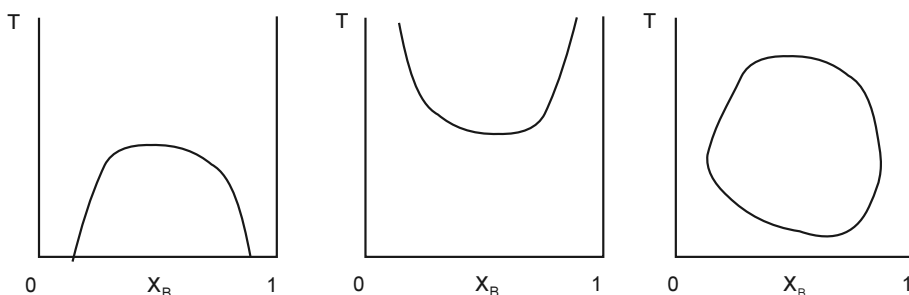



Figura 6.18 Diagrama de miscibilidade parcial de sistemas exibindo temperatura consoluta superior (esquerda), inferior (centro) e temperaturas consolutas superior e inferior (direita).

[10] L_1 e L_2 são as misturas líquidas de B em A e A em B, respectivamente.

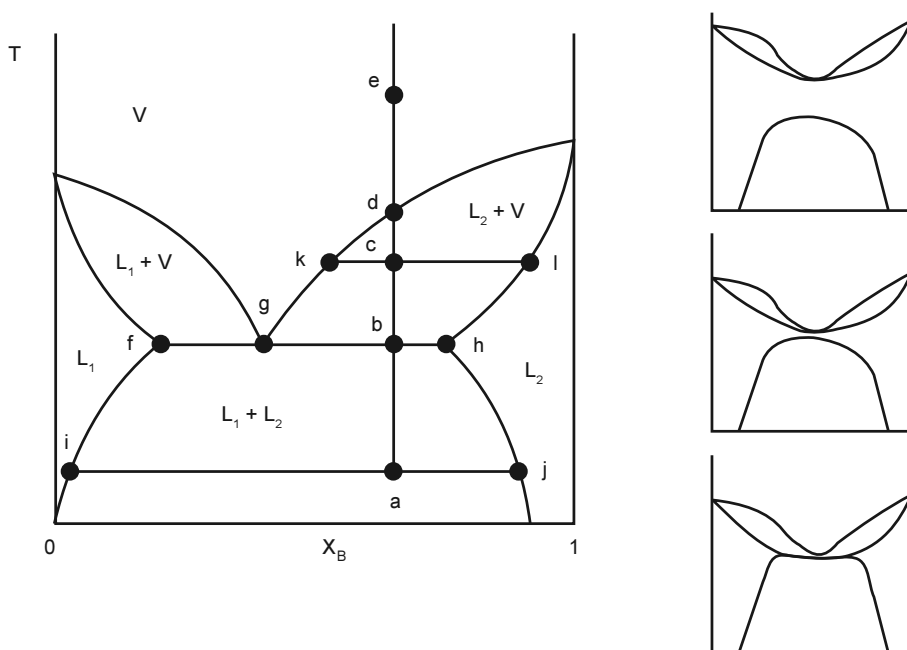



Figura 6.19 Equilíbrio em líquidos parcialmente miscíveis, incluindo o vapor. À direita, está esquematizado o efeito da diminuição da pressão sobre o diagrama de fases.

Consideremos as transformações que ocorrem quando o sistema for aquecido mantendo-se a composição global constante, ao longo da isoplética *abcde*. Quando o ponto representativo do sistema encontra-se em *a*, há duas fases líquidas presentes, representadas pelos pontos *i* e *j*. O aquecimento altera a composição e a proporção destas fases líquidas e no ponto *b* teremos o surgimento do vapor de composição *g*, em equilíbrio com duas misturas líquidas de composição *f* e *h*. De acordo com a regra das fases, o sistema é invariante ($L^* = C + 1 - F = 3 - 3 = 0$) e o ponto representativo do sistema permanece em *b*, enquanto o calor estiver sendo fornecido, até que a fase líquida *f* desapareça.[11] Um aquecimento posterior é descrito pela ascensão ao longo da isoplética. No ponto *c,* temos uma mistura líquida de composição *l* em equilíbrio com uma mistura vapor de composição *k*. Um aquecimento até o ponto *d* provoca o desaparecimento dos últimos vestígios de fase líquida e o sistema passa a ser constituído de uma fase homogênea composta de uma mistura de vapores de A e B.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR EM LÍQUIDOS IMISCÍVEIS

Quando a afinidade química entre dois líquidos for extremamente baixa, eles podem eventualmente apresentar uma miscibilidade mútua tão baixa que, para todos os

[11] Podemos justificar esta invariância da temperatura pela regra das fases, como apresentado aqui, ou por se tratar de um calor latente de mudança de fase.

efeitos, podemos considerá-los imiscíveis. As fases em equilíbrio constituir-se-ão dos próprios líquidos puros e, eventualmente, do vapor em equilíbrio, conforme apresentado na Figura 6.20. Nesta figura, também é mostrado como o diagrama de equilíbrio entre líquidos imiscíveis pode ser entendido como o caso limite para o qual tendem as misturas líquidas de líquidos parcialmente miscíveis, caso se considere, progressivamente, uma menor solubilidade mútua (menor concentração de saturação) de ambos os líquidos.

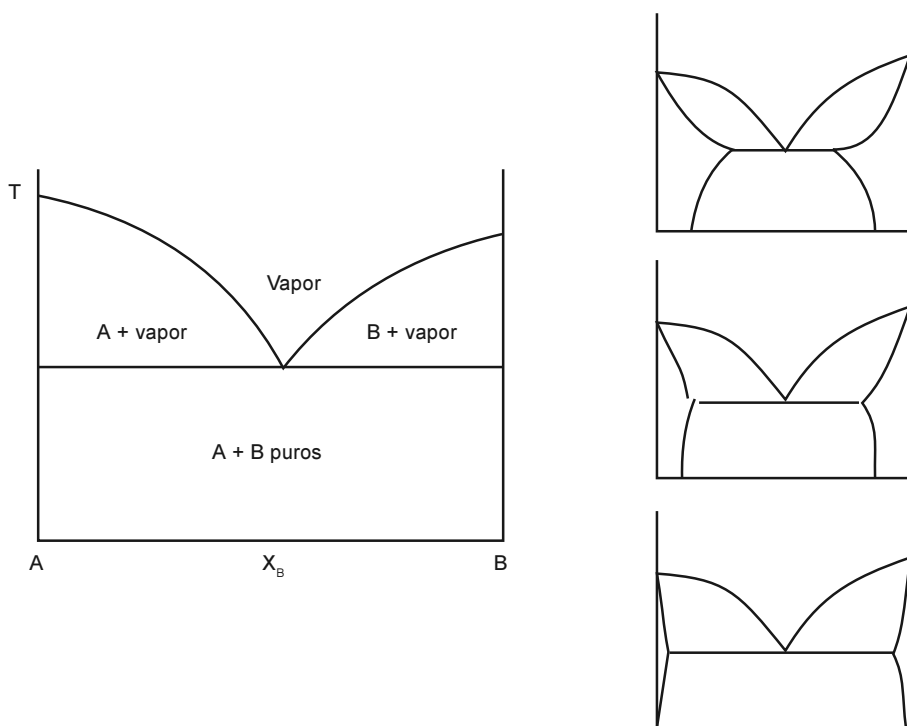



Figura 6.20 Diagrama do equilíbrio líquido-vapor em líquidos imiscíveis.

Quando os líquidos são imiscíveis, a pressão de vapor de cada um não é afetada pela presença do outro, de modo que em um sistema binário teremos uma pressão total igual à soma das pressões dos líquidos puros (Equação 6.34).

$$\begin{matrix} P_A = P_A^0 \\ P_B = P_B^0 \end{matrix} \quad \Rightarrow \quad P = P_A^0 + P_B^0 \qquad (6.34).$$

Como a pressão total é a soma das pressões dos líquidos puros, em um recipiente aberto à condição da pressão total ser igual à pressão atmosférica, ou seja, em ebulição, será atingida a uma temperatura *abaixo* da temperatura de ebulição de

qualquer um dos líquidos puros.[12] Água e óleo, por exemplo, são imiscíveis e um sistema com água e óleo entrará em ebulição abaixo de 100 °C. As frações molares no vapor são facilmente calculáveis (Equação 6.35):

$$y_A = \frac{P_A^0}{P} \qquad y_B = \frac{P_B^0}{P} \qquad (6.35).$$

A relação entre as frações molares de ambos os componentes (y_A/y_B) é igual, portanto, ao quociente entre as pressões de vapor dos líquidos puros (P_A^0/P_B^0), mas também, de acordo com a definição de fração molar, é igual à relação entre os números de móis na fase vapor ($n_A^{(V)}/n_B^{(V)}$), de modo que a proporção entre as massas de cada um dos componentes presentes no equilíbrio na fase vapor pode ser facilmente calculada.

$$y_A = \frac{n_A^{(V)}}{n^{(V)}} \quad e \quad y_B = \frac{n_B^{(V)}}{n^{(V)}} \qquad (6.36)$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{n_A^{(V)}}{n_B^{(V)}} = \frac{m_A^{(V)} / \overline{M_A}}{m_B^{(V)} / \overline{M_B}} \qquad (6.37)$$

Igualando o quociente entre as pressões e o quociente da Equação 6.37 isto resulta em:

$$\frac{m_A^{(V)}}{m_B^{(V)}} = \frac{\overline{M}_A P_A^0}{\overline{M}_B p_B^0} \qquad (6.38).$$

Este é o princípio do cálculo quantitativo da massa "arrastada" pelo vapor, quando se emprega a destilação por arraste de vapor na extração, por exemplo, de um óleo essencial de rosas ou de eucalipto.

EXEMPLO 6.7

Ao se aquecer uma mistura de água com um óleo essencial notou-se que o sistema entrou em ebulição a 94 °C e que o vapor, uma vez recolhido e condensado, mostrou uma composição de 70% em peso do óleo essencial. Sabendo-se que a pressão total medida no local da experiência foi de 752 Torr e que as tabelas de pressão de vapor indicam para 94 °C uma pressão de vapor da água de 612 Torr, calcule a massa molar do óleo essencial.

Solução: A pressão de vapor do óleo pode ser calculada desde que lembremos que a soma das pressões de água e óleo deve ser igual à pressão total. Além disso, podemos assumir uma quantidade qualquer de vapor formado, por exemplo, 100 g, uma vez que se trata do cálculo das proporções entre água e óleo. Depois destes cálculos preliminares, a aplicação da relação permite-nos calcular a massa molar desejada.

$$\frac{m_A^{(V)}}{m_0^{(V)}} = \frac{\overline{M}_A P_A^0}{\overline{M}_0 p_0^0} \quad \Rightarrow \quad \frac{30g}{70g} = \frac{18\text{g mol}^{-1} \times 612\,\text{Torr}}{\overline{M}_0 \times 140\,\text{Torr}}$$

portanto

$$\overline{M}_0 = 183{,}6\text{g . mol}^{-1}$$

[12] De fato, podemos interpretar a ocorrência de imiscibilidade como o caso mais extremo de desvio positivo da lei de Raoult.

EQUILÍBRIOS LÍQUIDO-SÓLIDO E SÓLIDO-SÓLIDO

Alguns sistemas apresentam uma miscibilidade parcial ou imiscibilidade na fase sólida e completa miscibilidade na fase líquida. A análise deste tipo de sistemas pode ser feita mediante diagramas semelhantes ao diagrama líquido-vapor de líquidos parcialmente miscíveis ou imiscíveis, com a diferença de que agora são fases sólidas e líquidas no lugar de líquidas e vapor. A Figura 6.21 mostra exemplos destes diagramas. No primeiro caso (I), os sólidos são parcialmente miscíveis e há a formação de uma solução sólida S_1, rica no componente A, e uma solução sólida S_2, rica no componente B. No segundo caso (II), os componentes são completamente insolúveis na fase sólida.

Em ambos os diagramas, podemos identificar as regiões onde uma, duas ou três fases estão presentes. Para uma análise mais detalhada, consideremos um resfriamento do sistema ao longo da isoplética *abcd* mostrada na Figura 6.21 (II). Iniciando a uma temperatura suficientemente elevada, teremos uma mistura líquida homogênea monofásica de A e B (ponto *a*). E quando a temperatura atingir T_1 (ponto *b*), formar-se-ão cristais de A puro[13] que estarão em equilíbrio com uma solução líquida. À medida que o esfriamento prossegue, vai-se cristalizando uma quantidade maior de A, e a solução líquida torna-se progressivamente mais rica em B. Ao atingir a temperatura T_E (denominada de *temperatura eutética*), uma importante transformação ocorre. B começa a cristalizar e três fases estarão presentes no sistema: o sólido A, o sólido B e uma mistura de composição E chamada de *eutético*. Enquanto houver estas três fases, o sistema é invariante, e a temperatura permanecerá fixa (com $T = T_E$, ponto *c*), mesmo havendo retirada de calor do sistema. Durante esta transformação, a mistura E é gradualmente cristalizada em A e B.

A composição eutética representa uma característica importante do sistema. Enquanto uma mistura com composição representada pela isoplética *abcd* possui uma faixa de temperaturas de solidificação ($T_1 < T < T_E$), uma isoplética passando pelo ponto E mostraria uma temperatura fixa e única de solificação, como se fosse

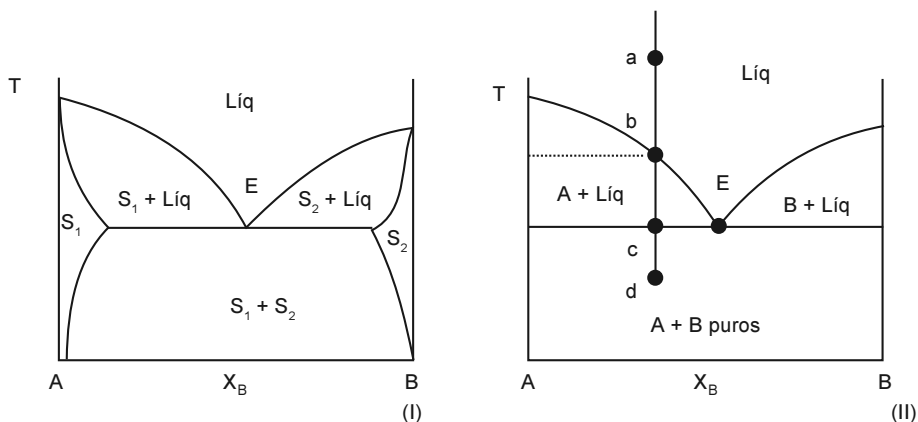



Figura 6.21 Diagrama do equilíbrio líquido-sólido e sólido-sólido.

[13] Ou uma solução sólida de A e B rica em A caso o diagrama fosse do primeiro tipo.

uma substância pura. A mistura eutética possui, portanto, a menor temperatura de solidificação de qualquer mistura de A e B ou do que A ou B puros, solidificando a temperatura constante, sem produzir previamente cristais de A ou B[14]. Exemplos de misturas eutéticas encontradas quotidianamente são a solda (67% de estanho e 33% de chumbo) e uma mistura de 23% de NaCl e 77% de água, onde $T_E = -21{,}1$ °C.[15]

Diagramas de equilíbrio sólido-líquido possuem grande utilidade nas ciências farmacêuticas. De fato, a formação de soluções sólidas de um fármaco com uma substância facilmente solúvel em água pode alterar significativamente a cristalinidade do fármaco, afetando, assim, sua solubilidade e velocidade de dissolução. Um exemplo é o sistema de griseofulvina e ácido succínico[16], no qual há a formação de um eutético com fração molar $x_G = 0{,}29$, correspondendo a uma fração mássica $x'_G = 0{,}55$, ou seja, 55% de griseofulvina em peso. Neste caso, o eutético cristaliza como uma mistura composta de cerca de 60% de uma solução sólida de griseofulvina em ácido succínico e 40% de griseofulvina quase pura. A solução sólida dissolve cerca de sete vezes mais rápido que a griseofulvina pura.

Outros sistemas que formam misturas eutéticas são: cloranfenicol e uréia, sulfatiazol e uréia e niacinamida e ácido ascórbico.

A formação de eutéticos pode também ser utilizada para fins analíticos. Uma vez que o eutético funde a uma temperatura constante abaixo das temperaturas de fusão dos sólidos puros, pode-se distinguir substâncias que possuem ponto de fusão idêntico mediante medidas da temperatura eutética com outras substâncias adequadas. Por exemplo, a benzanilida forma eutéticos com T_E diferente com a alobarbitona, ergotamina e cloridrato de imipramina, as quais possuem, enquanto sólidos puros, pontos de fusão quase idênticos.

SISTEMAS DE TRÊS COMPONENTES

De acordo com a regra das fases, quando o número de componentes for igual a três, o número de graus de liberdade de um sistema monofásico deve ser igual a quatro.

$$L = C - F + 2 = 5 - F$$

Isto significa uma representação em um diagrama de fases em quatro dimensões, o que é, obviamente, impossível. Para contornar esta situação, uma das variáveis deve ser fixa, resultando um diagrama em três dimensões, ou duas variáveis devem ser fixas, resultando um diagrama em duas dimensões. Quando se fixam como variáveis a pressão e a temperatura, o número máximo de graus de liberdade reduz-se a dois

$$L^{**} = 3 - F$$

e podemos descrever o sistema isotérmica e isobaricamente expressando as diferentes concentrações (frações molares ou mássicas) x_A, x_B e x_C. Estas variáveis não são independentes entre si. De fato, como $x_A + x_B + x_C = 1$, podemos expressar uma destas variáveis em função das duas outras. A melhor representação destas variáveis de con-

[14] Ou S_1 e S_2, caso o diagrama seja do primeiro tipo.
[15] Esta é, portanto, a menor temperatura atingível para a mistura gelo e sal.
[16] Florence e Attwood, p. 30.

centração pode ser efetuada mediante um diagrama ternário em forma de um triângulo equilátero, como mostrado na Figura 6.22.

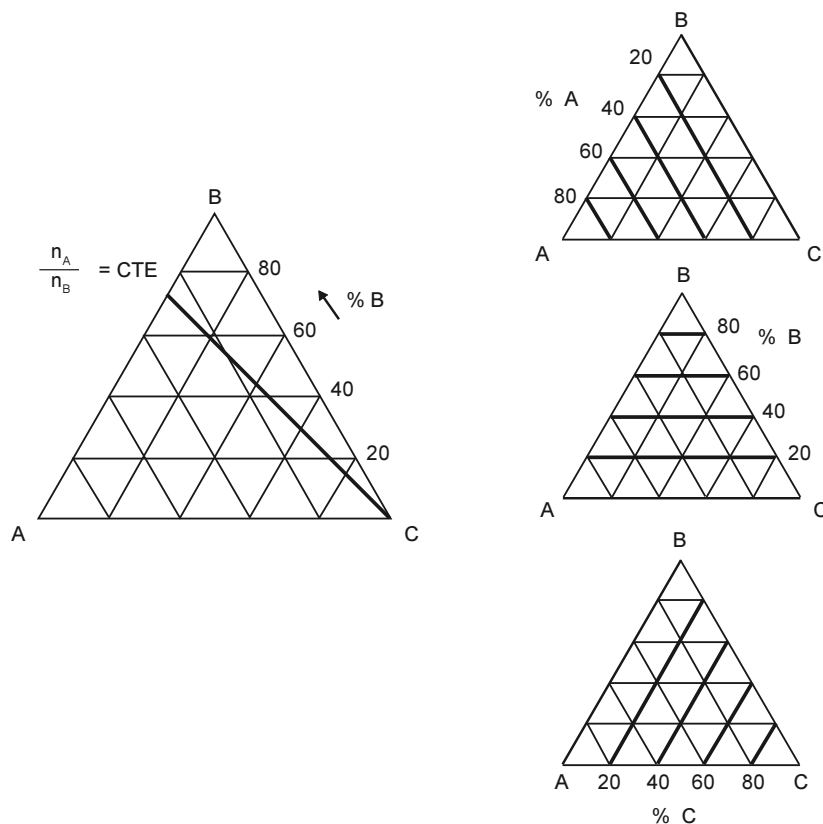



Figura 6.22 Entendendo o diagrama de três componentes.

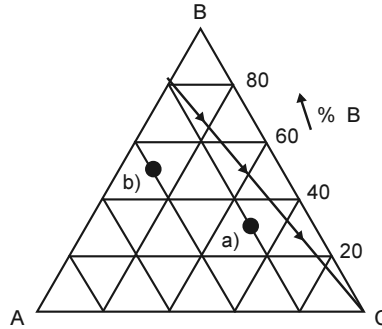
Os vértices A, B e C do triângulo representam pontos onde se encontram, respectivamente, os componentes A, B e C puros. Os lados indicam sistemas binários. As linhas que indicam uma concentração constante de um dado componente são paralelas ao lado oposto ao vértice representando este componente. Por exemplo, considerando-se o componente B, a linha AC (o próprio lado oposto) indica os pontos onde não há componente B, existindo apenas A e C (0% de B). As linhas paralelas ao lado AC e em direção ao vértice B indicam, sucessivamente, concentrações crescentes de B (10%, 20%, etc.). De modo similar, podemos traçar as linhas que definem as concentrações de A e C.

Uma linha passando por um dos vértices – por exemplo, pelo vértice C – apresenta *proporção* constante entre os dois outros componentes, no caso A e B.[17] Isto é, ao se deslocar o ponto representativo do sistema ao longo desta linha, varia-se a quantidade de C, mantendo-se A e B.

[17] As concentrações de A e B variam ao longo da linha, mas o quociente entre a concentração de A e a concentração de B não varia.

EXEMPLO 6.8

Represente em um diagrama ternário ABC

a) O ponto x_A = 0,20, x_B = 0,30, x_C = 0,50
b) O ponto x_A = 0,40, x_B = 0,50, x_C = 0,10
c) A linha que o sistema percorre quando, iniciando com uma mistura binária A-B com 20% de A, adiciona-se gradativamente C ao sistema.

Os diagramas triangulares podem ser entendidos como uma combinação e extensão de três diagramas binários. De fato, cada lado do triângulo representa um diagrama binário, conforme mostra a Figura 6.23, onde três substâncias A, B e C, que mostram miscibilidade parcial entre si, são combinadas. O diagrama triangular é, pois uma fatia isotérmica de um diagrama prismático tridimensional.

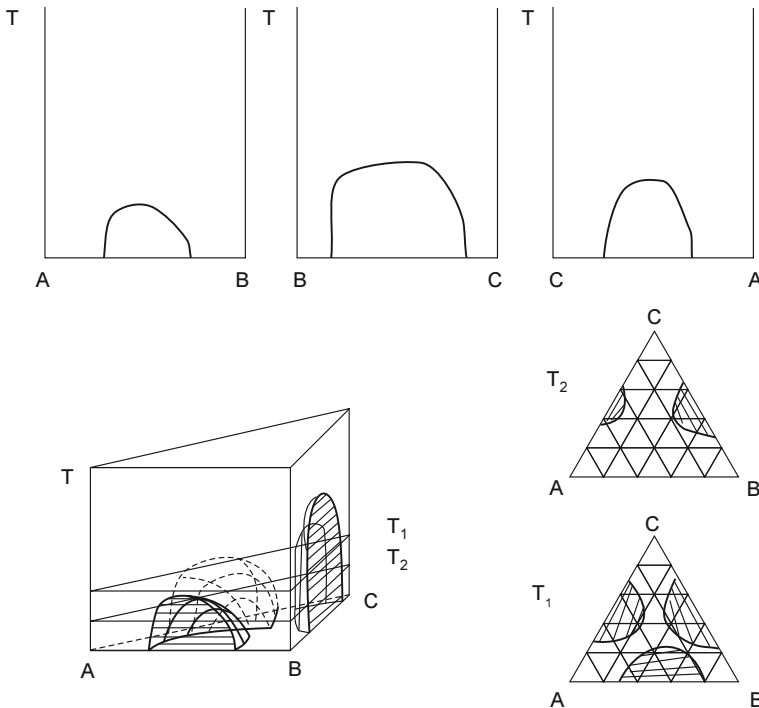



Figura 6.23 Diagrama ternário como a combinação de três diagramas binários.

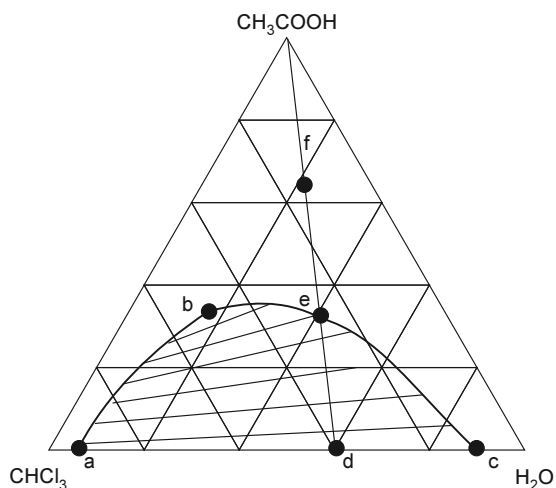



Figura 6.24 Miscibilidade parcial em sistemas de três componentes.

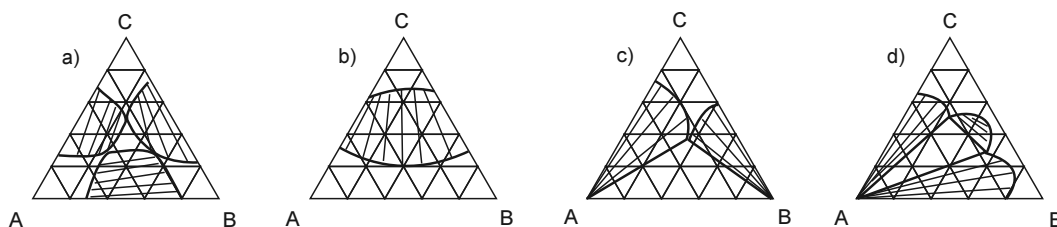
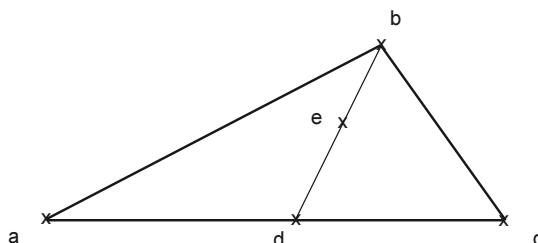
Existem vários sistemas que formam pares ternários parcialmente miscíveis em fase líquida ou sólida, como álcool etílico, acetato de etila e água; álcool etílico, benzeno e água; fenol, anilina e água; água, óleo e surfactante; água, cloreto de amônio e sulfato de amônio. A Figura 6.24 mostra o sistema clorofórmio, água e ácido acético. Enquanto o ácido acético é totalmente miscível com a água e com o clorofórmio, o par água-clorofórmio apresenta miscibilidade parcial. As fases presentes quando o sistema é bifásico são mostradas pelas linhas *a-b* e *b-c*. Na região bifásica (também chamada binodal), as composições das duas fases em equilíbrio são unidas por linhas de amarração (ou linhas de correlação), as quais devem ser experimentalmente determinadas e que, neste caso, não são paralelas entre si. A proporção relativa das fases em equilíbrio pode, também nestes casos, ser obtida a partir da regra da alavanca. O ponto *b*, onde a composição das duas fases é idêntica, isto é, a imiscibilidade desaparece, é chamado de ponto de entrelaçamento.

Analisemos o que ocorre numa mistura de 60% de água e 40% de $CHCl_3$, representada pelo ponto *d* no diagrama, à medida em que o ácido acético é adicionado. Antes da adição, o sistema consiste de duas fases, ou seja, duas misturas líquidas representadas pelos pontos *a* e *c*. Adições sucessivas de ácido acético deslocam o sistema ao longo da reta *def*. Enquanto o ponto representativo do sistema estiver no interior da região bifásica, uma adição de ácido acético irá alterar a composição e a proporcão das duas fases líquidas em equilíbrio até que, no ponto *e*, o sistema passa a ser constituído de uma mistura homogênea. A adição de ácido acético "quebrou" por assim dizer a miscibilidade parcial entre água e clorofórmio, tornando-os mutuamente miscíveis.

Vários líquidos apolares podem ser tornados miscíveis pela adição de surfactantes, e a análise da miscibilidade nestes sistemas também pode ser feita de modo particularmente simples, utilizando-se diagramas ternários, os quais permitem, por exemplo, a determinação da quantidade de solubilizante (tensoativo) necessária para solubilizar óleos em água, formando soluções isotrópicas micelares, emulsões estáveis ou fases líquido-cristalinas. Além disso, há muitas aplicações de sistemas ternários na química experimental: quando temos um líquido orgânico em solução aquosa e queremos separá-lo, podemos adicionar sal, diminuindo a solubilidade do líquido na água, produzindo uma fase rica em água e outra fase rica no líquido orgânico.

EM DETALHE

Diagramas ternários mais complexos

Quando houver miscibilidade parcial entre os pares AB, BC e AC, os diagramas ternários podem ficar algo mais complicados, como mostra a seguinte figura.

Nestas figuras, podemos discernir regiões monofásicas, bifásicas (onde as linhas de amarração ligando as duas fases em equilíbrio estão representas nas figuras) e trifásicas (triangulares), delimitadas por regiões bifásicas. Nas regiões trifásicas, o número de graus de liberdade é zero quando *P* e *T* são fixos, ou seja, são regiões onde o sistema é invariante. Qualquer ponto no interior destas regiões trifásicas representa as mesmas três fases em equilíbrio, em diferentes proporções, as quais podem ser calculadas mediante aplicações sucessivas da regra da alavanca, conforme mostra a figura a seguir:

A figura representa uma região triangular trifásica (portanto invariante) no interior de um diagrama ternário (por exemplo, o diagrama c da figura anterior). As composições das três fases em equilíbrio são representadas pelos pontos *a*, *b* e *c*. No ponto *d*, a proporção entre *a* e *c* presentes pode ser calculada pela regra da alavanca, tendo o cuidado de calcular o tamanho dos segmentos ad e dc.

$$n(a) \times \overline{ad} = n(c) \times \overline{dc}$$

No ponto e, a regra da alavanca é aplicada tomando-se como bases os pontos d e b.

$$n(b) \times \overline{be} = n(d) \times \overline{de}$$

Estas duas relações, em conjunto com a quantidade total de substância, permitem-nos o cálculo das quantidades absolutas em cada fase.

PARTIÇÃO E EXTRAÇÃO

Quando um soluto for adicionado a um sistema de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, o soluto irá se distribuir entre estes líquidos, de modo que o quociente entre as concentrações do soluto nas duas fases é uma constante.

Vamos imaginar o soluto C, distribuído entre duas fases, (1) e (2). O quociente entre as concentrações será:

$$\frac{[C^{(1)}]}{[C^{(2)}]} = CTE = P \qquad (6.39).$$

A constante P é chamada de *coeficiente de partição* ou *de distribuição* e a expressão mencionada é chamada de "lei de distribuição".

Quando houver dissociação ou associação, a lei de distribuição deve ser aplicada às espécies comuns às duas fases. O ácido benzóico é um exemplo clássico, uma vez que pode ionizar em solução aquosa mas dimerizar em benzeno. Vamos chamar por simplicidade o ácido benzóico de HB, sua forma ionizada (benzoato) de B^-, seu dímero de $(HB)_2$ e os graus de ionização em água e dimerização em benzeno de α_I e α_D, respectivamente. A concentração da espécie HB em água será igual a

$$\left[HB^{(A)}\right] = \left[HB^{(A)}\right]_0 (1 - \alpha_I) \qquad (6.40).$$

No benzeno, o equilíbrio de dimerização leva a:

$$2HB \Leftrightarrow (HB)_2 \quad \Rightarrow \quad K_D = \frac{\left[(HB)_2\right]}{\left[HB\right]^2} \quad \Rightarrow \quad \left[HB^{(B)}\right] = \sqrt{\frac{\left[(HB)_2\right]}{K_D}} \qquad (6.41).$$

Considerando que o grau de ionização do ácido benzóico em água seja pequeno e que a dimerização seja praticamente completa, teremos:

$$\left[HB^{(A)}\right] \approx \left[HB^{(A)}\right]_0, \qquad \left[(HB)_2^{(B)}\right] \approx \frac{\left[HB^{(B)}\right]_0}{2} \quad \Rightarrow \quad \left[HB^{(B)}\right] \approx \sqrt{\frac{\left[HB^{(B)}\right]_0}{2K_D}} \qquad (6.42),$$

de onde

$$\frac{\left[HB^{(A)}\right]}{\left[HB^{(B)}\right]} = CTE \quad \Rightarrow \quad \frac{\left[HB^{(A)}\right]_0}{\sqrt{\left[HB^{(B)}\right]_0}} = CTE \qquad (6.43).$$

Uma aplicação do princípio de distribuição que tem uma importância fundamental na farmácia é o processo de extração de um soluto por meio de um segundo solvente, por exemplo, a extração de um soluto usando éter, diclorometano ou n-hexano.

Consideremos que $V^{(A)}$ litros de água são misturados com sucessivas porções de $V^{(O)}$ litros de um solvente orgânico, no processo de extração. No início, a quantidade de soluto, em gramas, presente na água será $m_0^{(A)}$. Após a primeira extração, restará na fase aquosa $m_1^{(A)}$ gramas do soluto.[18] Para calcular a quantidade que resta, vamos usar a expressão da lei de distribuição:

$$\frac{\left[C^{(O)}\right]}{\left[C^{(A)}\right]} = k \quad \Rightarrow \quad \frac{\left(m_0^{(A)} - m_1^{(A)}\right) / V^{(O)}}{m_1^{(A)} / V^{(A)}} = k \quad \Rightarrow \quad \frac{\left(m_0^{(A)} - m_1^{(A)}\right) V^{(A)}}{m_1^{(A)}} = kV^{(O)} \qquad (6.44).$$

Podemos rearranjar os termos da equação 6.44, obtendo

$$m_1^{(A)} = m_0^{(A)} \left(\frac{V^{(A)}}{kV^{(O)} + V^{(A)}} \right) \qquad (6.45).$$

[18] Cuidado com a notação. O subscrito agora refere-se não ao soluto ou ao solvente, mas ao número de extrações.

Para uma segunda extração (para calcular $m_2^{(A)}$) é só aplicar a mesma fórmula, porém com $m_1^{(A)}$ no lugar de $m_0^{(A)}$. De um modo geral, a quantidade de soluto remanescente em água após n extrações será:

$$m_n^{(A)} = m_0^{(A)}\left(\frac{V^{(A)}}{kV^{(O)}+V^{(A)}}\right)^n \qquad (6.46).$$

EXEMPLO 6.9

O iodo na forma I_2 pode ser distribuído entre água e tetracloreto de carbono com um coeficiente de partição (CCl_4:H_2O) de 87,7. Uma amostra de 100 mL de água contendo iodo em uma concentração de $5{,}0 \times 10^{-4}$ M é submetida a um processo de extração com tetracloreto de carbono. Calcule a massa de iodo inicial em água e a massa de iodo em água:

a) Após uma extração usando 100 mL de CCl_4.

b) Após 5 extrações usando 20 mL de CCl_4.

Solução. A massa molar do iodo é de 254 g/mol, portanto a massa inicialmente presente é de $m_0^{(A)} = 0{,}0127$ g.

Após uma extração com 100 mL, teremos:

$$m_1^{(A)} = m_0^{(A)}\left(\frac{V^{(A)}}{kV^{(E)}+V^{(A)}}\right) = 0{,}0127\times\left(\frac{100}{87{,}7\times100+100}\right) = 1{,}43\times10^{-4}\,\text{g}$$

Após cinco extrações com 100 mL, teremos:

$$m_5^{(A)} = m_0^{(A)}\left(\frac{V^{(A)}}{kV^{(E)}+V^{(A)}}\right)^5 = 0{,}0127\times\left(\frac{100}{87{,}7\times20+100}\right)^5 = 5{,}79\times10^{-9}\,\text{g}$$

o que, sem dúvida, é uma diferença considerável na eficácia da extração.

O movimento de solutos de uma fase para outra (por exemplo, o transporte de um fármaco do sangue ou da água para uma membrana biológica) depende da afinidade do soluto por cada fase, expressa no coeficiente de partição. Considerando sempre o orgânico em relação ao aquoso (como na Equação 6.44), um grande valor de P significa um maior caráter lipofílico, isto é, uma maior afinidade do soluto pela fase apolar. Normalmente, utiliza-se o octanol como referência de fase não-aquosa.

Conforme será mostrado mais adiante (em detalhe), a energia livre padrão de transferência, que pede precisamente a espontaneidade desta transferência em condições-padrão, depende da diferença entre o potencial químico-padrão na fase aquosa e na fase orgânica:

$$\Delta G^0_{transf} = \mu^0_A - \mu^0_O = RT\ln P \qquad (6.47).$$

Constata-se, empiricamente, que em séries homólogas há contribuições aditivas à energia livre de transferência, isto é, as contribuições de grupos são multiplicativas para P e aditivas em escala logarítmica. Desta maneira, é mais cômodo usar log P no lugar de P para medir a partição. A contribuição de grupos, neste caso, ficaria assim expressa:

$$\pi_x = \log P_x - \log P \qquad (6.48).$$

Por exemplo, a contribuição do grupo CH_3 no coeficiente de partição poderia ser calculada mediante a análise de *P* para o benzeno e para o tolueno:

$$\pi_{CH_3} = \log P_{Tolueno} - \log P_{Benzeno} \qquad (6.48)$$

Desta maneira, pode-se estimar o coeficiente de partição de uma substância quando se conhece o coeficiente partição de uma substância semelhante.

Os valores de log *P* podem ser usados para se estimar a atividade biológica e o caráter lipofílico. Pode-se mostrar que, sendo *C* a concentração necessária para se obter uma dada resposta farmacológica,

$$\log \frac{1}{C} = A \log P + CTE \qquad (6.49).$$

A potência de narcóticos, dentre outros efeitos de fármacos relacionados à lipofilia, está diretamente relacionada ao seu coeficiente de partição óleo-água, uma vez que a atividade biológica do narcótico depende da interação deste com a membrana celular, a qual tem componentes lipídicos. Estes efeitos podem ser quantificados, usando-se log *P*.

EM DETALHE

A lei de distribuição

Quando o soluto distribui-se entre os dois solventes, ou seja, entre as duas fases líquidas em contato, o equilíbrio se estabelece quando o potencial químico do soluto for igual em ambas as fases:

$$\mu_C^{(1)} = \mu_C^{(2)} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_C^{\circ(1)} + RT \ln a_C^{(1)} = \mu_C^{\circ(2)} + RT \ln a_C^{(2)}$$

Como os potenciais químicos-padrão são constantes, o quociente entre as atividades também o será. De fato, da relação anterior podemos deduzir que:

$$CTE = \mu_C^{\circ(2)} - \mu_C^{\circ(1)} = RT \ln \frac{a_C^{(1)}}{a_C^{(2)}}$$

Portanto,

$$\frac{a_C^{(1)}}{a_C^{(2)}} = P$$

Com

$$P = e^{\frac{\mu_C^{o(2)} - \mu_C^{o(1)}}{RT}}$$

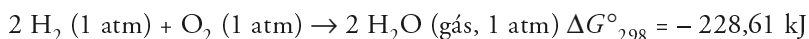
7

Cinética química

Em todas as aplicações até agora apresentadas, a variável *tempo* não foi considerada. A termodinâmica permite-nos dizer se uma dada reação química, mudança de fase ou outro tipo de transformação será espontânea ou não, ou seja, se há ou não uma tendência a ocorrer.

Assim, a segunda lei da termodinâmica permite estabelecer o caráter espontâneo ou não-espontâneo de um determinado processo, incluindo reações químicas. Porém, nenhum dos postulados contidos nessa lei faz referência ao tempo necessário para que esse processo ou reação aconteça; nada é dito a respeito da velocidade na qual um processo espontâneo se realiza. A transformação do diamante em grafite, por exemplo, é uma transformação espontânea, uma vez que o carbono na forma grafite é mais estável do que na forma diamante. Esta transformação, contudo, não ocorre em velocidade apreciável, de modo que não podemos constatar a sua ocorrência no quotidiano.

Assim, para a formação da água a partir da reação de oxigênio e hidrogênio moleculares, a quantidade de energia livre de Gibbs associada a esta reação indica que a mesma ocorre de forma espontânea (vide reação a seguir). Portanto, sob condições normais de experimentação, apenas quantidades infinitamente pequenas são detectáveis anos após.

$$2\ H_2\ (1\ \text{atm}) + O_2\ (1\ \text{atm}) \rightarrow 2\ H_2O\ (\text{gás},\ 1\ \text{atm})\ \Delta G°_{298} = -\ 228{,}61\ \text{kJ}$$

Face a esta limitação da termodinâmica, necessitamos de uma nova abordagem para incorporar a descrição dos fenômenos, levando em conta a variável tempo, abordagem que é fornecida pela cinética. A *cinética química* ocupa-se fundamentalmente com a velocidade com que ocorrem os processos químicos e, por isto, a variável tempo ocupa um papel central. O estudo da cinética das reações químicas tem por objetivo a correlação matemática de dados experimentais, visando estabelecer hipóteses sobre os fatores determinantes da velocidade de uma reação e elucidar os mecanismos de reação envolvidos.

A cinética química constitui-se em um campo extremamente vasto, englobando desde a descrição experimental da variação das concentrações de reagentes e produtos com o tempo, estudos mecanísticos de reações químicas e de otimização dos parâmetros que levam um processo de síntese a ser mais efetivo em níveis industriais e laboratorial, até a descrição cinética de processos metabólicos e bioquímicos, entre outros. A determinação dos mecanismos de reação, de vital importância na química

orgânica, é feita usando a metodologia da cinética, investigando a influência da temperatura e da concentração dos reatantes na velocidade da reação.

No âmbito farmacêutico, a cinética química tem aplicação relevante nos estudos de estabilidade de medicamentos, assim como a caracterização dos mecanismos envolvidos na degradação dos mesmos. O conhecimento de tais aspectos permite estabelecer prazos de validade fidedignos, além de assegurar e otimizar a estabilidade dos medicamentos, detectando incompatibilidades decorrentes da mistura dos produtos ou evitando o efeito tóxico associado a produtos de degradação.

Fundamental na cinética química é a definição de *velocidade de reação*, que é a variação na concentração de uma espécie em relação ao tempo. Seja uma reação genérica do tipo

$$A \rightarrow B$$

A velocidade com que o reagente A desaparece é igual à velocidade com que o produto B é formado e define a velocidade da reação (v):

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \qquad (7.1).$$

A velocidade, tal como definida pela Equação 7.1, é na verdade uma *velocidade média* ($v_{med.}$), pois contempla um intervalo definido de tempo Δt, no qual a concentração de A sofreu uma diminuição equivalente a Δ[A]. Além da velocidade média, podemos definir uma *velocidade instantânea* ($v_{inst.}$) para cada tempo, se tornássemos, num dado instante, a variação de tempo Δt a menor possível. A velocidade instantânea pode ser visualizada como a inclinação de uma curva relacionando a concentração de uma determinada espécie com o tempo, a um dado instante (Figura 7.1).[1]

Figura 7.1 Variação da concentração com o tempo, velocidade média e velocidade instantânea.

Quando quer-se definir de modo inequívoco a velocidade para uma reação mais complexa, temos que considerar a estequiometria da reação. A velocidade de uma reação é igual às taxas de variação das concentrações das espécies participantes, divididas pelos respectivos coeficientes estequiométricos. Devido à estequiometria da reação, esta relação vale igualmente para qualquer espécie. Consideremos a reação genérica:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

A velocidade de reação será:

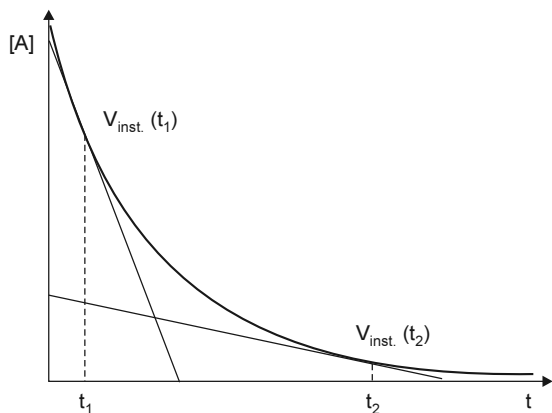
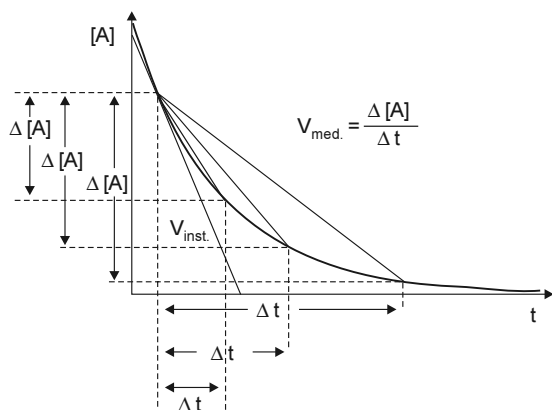
$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \qquad (7.2).$$

[1] A velocidade média e a velocidade instantânea na cinética química têm significado análogo ao da física. Se um trecho de 60 km é percorrido por um automóvel em 1 hora, a *velocidade média* é de 60 km/h, embora o velocímetro, a cada instante, possa estar marcando uma *velocidade instantânea* diferente.

Esta variação será negativa (diminuição) no caso dos reagentes A e B, e positiva (aumento) para os produtos C e D. Na prática, essa variação pode ser medida por meio de diferentes métodos químicos, físicos ou físico-químicos, como variação de *pH,* volume, pressão, condutividade, rotação óptica, absorbância e fluorescência, por exemplo.

Para fins de análise de estabilidade de medicamentos, é bastante freqüente expressar os resultados de um estudo cinético em termos do *tempo de reação médio* ou *tempo de meia-vida* ($t_{50\%}$ ou $t_{1/2}$), isto é, o tempo necessário para que a concentração de reagente seja a metade do valor inicial. O tempo $t_{90\%}$ tem um sentido maior nos estudos de estabilidade e indica o tempo necessário para que ocorra uma redução de *10 %* da concentração inicial de reagente (medicamento). Para diversos produtos, o $t_{90\%}$ é preconizado como o limite de degradação máxima que um fármaco pode sofrer, visando à sua utilização pelo paciente.

EM DETALHE

Velocidade média e velocidade instantânea

A velocidade instantânea pode ser entendida como uma velocidade média calculada em um intervalo de tempo extremamente curto, em torno do instante de tempo de referência. Podemos entender a passagem do conceito da velocidade média para o conceito da velocidade instantânea graficamente, conforme mostra a figura a seguir.

O primeiro intervalo de tempo calculado corresponde a $\Delta t = t_2 - t_1$ da Figura 7.1. A inclinação da reta obtida ligando-se os pontos inicial e final corresponde a:

$$inclinação = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

é o quociente entre a variação da concentração e a variação do tempo e corresponde à velocidade média no intervalo $t_2 - t_1$. Quando tomamos intervalos Δt cada vez menores iniciando em t_1, a inclinação muda e, quando Δt for infinitesimal (infinitamente pequeno), a reta coincide com a reta tangente à curva. A inclinação desta reta tangente é a velocidade instantânea. Podemos entender a velocidade instantânea como o limite da velocidade média para um intervalo de tempo tendendo a zero, o que matematicamente corresponde à derivada da função que descreve a variação da concentração com o tempo.

$$v_{inst} = \frac{d[A]}{dt} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Em cada instante de tempo a velocidade instantânea é representada pela reta tangente à curva e possui um valor diferente, que pode ser calculado de modo análogo.

LEIS DE VELOCIDADE OU LEIS CINÉTICAS

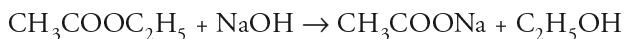
A velocidade de uma reação, medida como a variação da concentração com o tempo, depende de uma série de fatores, tais como natureza dos reagentes, concentração, pressão, temperatura, estado de agregação, etc. A cinética busca, dentre outros aspectos, estudar sistematicamente estes fatores e por intermédio deste estudo aumentar a compreensão sobre como os processos ocorrem.

Considerando a reação genérica $aA + bB \rightarrow cC + dD$, antes definida, a velocidade de reação depende, via de regra, da concentração dos reagentes:

$$v = k[A]^x[B]^y \qquad (7.3),$$

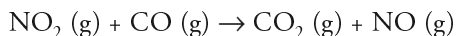
onde k é a chamada *constante de velocidade de reação* e os índices x e y estão relacionados à forma com a qual a velocidade depende das concentrações e são chamados de *ordens (parciais) de reação*. Nesse caso, x é a ordem de reação em relação ao reagente A e y a ordem de reação em relação ao reagente B. A soma de x e y é a ordem (global) da reação. Observe-se, porém, que x e y *não são necessariamente iguais* aos coeficientes estequiométricos (a e b) da reação química balanceada. A ordem de reação é estabelecida a partir de dados experimentais, considerando apenas a(s) substância(s) de cuja concentração depende a velocidade de reação e que sofrem uma variação relativa significativa durante a reação. Na prática, as mais importantes são as reações de ordem zero, primeira e segunda ordens. A ordem de reação deve ser experimentalmente determinada e não pode meramente ser deduzida da equação química.

Por exemplo, para a reação de hidrólise alcalina do acetato de etila, teremos:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

A lei cinética experimentalmente determinada é:

$$v = k[CH_3COOC_2H_5][NaOH]$$

Neste caso, as ordens parciais em relação a cada reagente são de primeira ordem e coincidem com os coeficientes estequiométricos. Uma situação diferente pode ser observada para a reação

$$NO_2\ (g) + CO\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + NO\ (g)$$

onde a lei cinética é:

$$v = k[NO_2]^2$$

ou seja, a reação é de segunda ordem em relação ao NO_2, mas de ordem zero em relação ao CO. As ordens parciais, neste caso, não coincidem com os coeficientes estequiométricos. A presença de CO é necessária para que a reação ocorra, mas um aumento ou diminuição na concentração de CO não tem influência sobre a velocidade da reação.

Quando se trata de *reações elementares*, isto é, reações que ocorrem em uma etapa, a lei cinética é relacionada de modo direto à estequiometria. Nesse caso, as ordens parciais de cada reação elementar estão relacionadas aos coeficientes estequiométricos, pois indicam quantas moléculas participam na etapa. Este número de moléculas participantes da etapa expressa a *molecularidade da reação*. Podemos ter reações unimoleculares, bimoleculares e, muito raramente, reações com molecularidade mais elevada.

O conceito de molecularidade é diferente do conceito de ordem de reação. Esta diferenciação fica evidente no caso daquelas substâncias, como o ácido ascórbico, que sofrem auto-oxidação quando expostas à luz solar e que apresentam uma ordem de reação zero, mas são monomoleculares. De forma análoga, a hidrólise de ésteres representa uma reação de primeira ordem, mas é tipicamente bimolecular. Como as reações que encontramos usualmente não se realizam apenas em uma etapa elementar única, mas, sim, em uma combinação de várias etapas elementares, não podemos inferir as ordens diretamente dos coeficientes estequiométricos. Para que possamos saber a ordem da reação, precisamos de dados experimentais e hipóteses a respeito da seqüência de etapas elementares, isto é, do *mecanismo da reação*.

CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES DE ACORDO COM A ORDEM DE REAÇÃO

As diferentes leis cinéticas implicam diferentes dependências da variação da concentração em função do tempo. Tanto a expressão da velocidade de reação em dependência das concentrações das espécies quanto a variação das concentrações dependendo do tempo, expressam a cinética do processo. Por simplicidade, as reações discutidas serão do tipo:

$$A \rightarrow B$$

De acordo com a ordem de reação, teremos reações de ordem zero, primeira ordem, segunda ordem, terceira ordem ou mesmo ordens cinéticas mais complexas.

Ordem zero

Uma lei cinética de ordem zero indica que a velocidade é uma constante, independente das concentrações dos reagentes. A concentração deve decrescer linearmente com o tempo, como indicado na Figura 7.2. Também estão indicados o tempo de meia-vida, $t_{1/2}$ e o tempo $t_{90\%}$. Em um processo com cinética de ordem zero, os tempos de meia-vida e $t_{90\%}$ são diretamente proporcionais à concentração inicial (Equações 7.5 e 7.6). Para $t_{1/2}$, após um tempo igual ao dobro do tempo de meia-vida a concentração do reatante, em um processo de cinética de ordem zero, será nula. Sendo a diminuição de [A] uma função linear do tempo, a concentração de A, para um determinado momento, é dada pela equação $[A] = [A]_0 - kt$, onde k é igual ao coeficiente angular (inclinação) e a concentração inicial $[A]_0$ é o coeficiente linear (interseção) (Figura 7.2). O valor de k representa a velocidade de reação e $[A]_0$ a concentração inicial de reagente no tempo zero. Observe-se que a inclinação da reta resultante é sempre negativa ($-k$), mas a constante de reação é invariavelmente positiva.

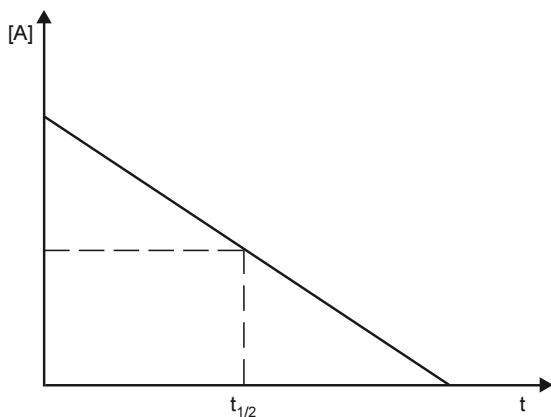



Figura 7.2 Reação de ordem zero.

Muitas decomposições em estado sólido ou em suspensão seguem cinética de ordem zero. O ácido ascórbico (vitamina C), por exemplo, degrada-se a uma mesma velocidade em condições anaeróbicas, sem importar se a concentração é 1, 3 ou 5 M.

Se $v = k$

então:

$$[A] = [A]_0 - kt \qquad (7.4),$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\frac{[A]_0}{2} \qquad (7.5),$$

$$t_{90\%} = \frac{0{,}1[A]_0}{k} \qquad (7.6),$$

Primeira ordem

Quando a lei cinética é de primeira ordem, a velocidade depende da concentração do reagente. É possível mostrar que, como conseqüência disto, a concentração varia de modo exponencial com o tempo (Figura 7.3, à esquerda), de forma que a representação gráfica do logaritmo da concentração contra o tempo resulta em uma reta (Figura 7.3, à direita).

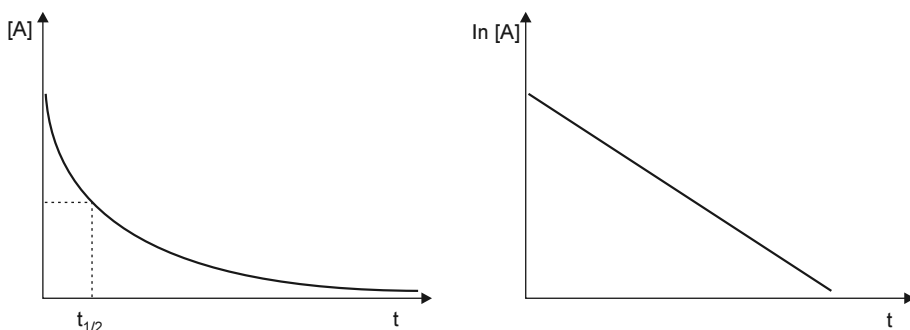



Figura 7.3 Reação de primeira ordem – representação linear da concentração (esquerda) e representação logarítmica da concentração (direita).

Quando os eventos de uma reação de primeira ordem são representados na forma logarítmica, a relação entre concentração de reatante e tempo é dada pela equação

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \qquad (7.7),$$

onde o coeficiente linear corresponde à expressão logarítmica da concentração no tempo zero ($\ln [A]_0$) e o coeficiente angular à constante de velocidade de reação *k*.

No caso de um processo de primeira ordem, os tempos de meia-vida e $t_{90\%}$ não dependem da concentração inicial de reagente, mas somente do valor de *k*, sendo portanto, constantes durante a transformação (Equações 7.9 e 7.10). Para $t_{1/2}$, após

um tempo igual ao tempo de meia-vida, a concentração terá sido reduzida à metade, independente da concentração inicial. Após um tempo igual a duas vezes o tempo de meia-vida, a concentração terá sido reduzida a ¼ da concentração original, após três tempos de meia-vida, a 1/8 da concentração inicial, e assim por diante. Isto significa que sempre haverá uma quantidade – ainda que ínfima – de reatante remanescente no meio reacional.

Como $v = k$ [A], segue-se que:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt \qquad (7.8),$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad (7.9),$$

$$t_{90\%} = \frac{0{,}105}{k} \qquad (7.10).$$

Segunda ordem

Uma lei cinética de segunda ordem implica uma dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente, de modo que um gráfico do inverso da concentração *versus* o tempo resultará uma linha reta (Figura 7.4, à direita). Neste caso, os tempos de meia-vida e $t_{90\%}$ são inversamente proporcionais à concentração inicial (Equação 7.13).

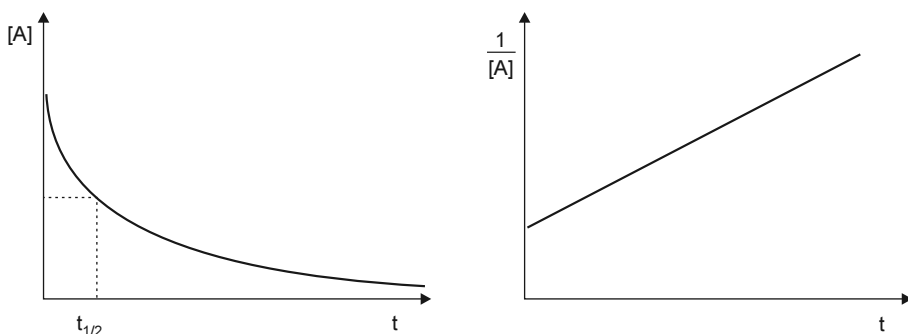



Figura 7.4 Reação de segunda ordem.

Para uma cinética de segunda ordem temos que $v = k\,[A]^2$, o que implica:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \qquad (7.11),$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (7.12),$$

$$t_{90\%} = \frac{1}{9k[A]_0} \qquad (7.13).$$

Podemos comparar estes que são os três casos mais comuns colocando todas as curvas nos gráficos de concentração, logaritmo da concentração e inverso da concentração, conforme mostra a Figura 7.5.

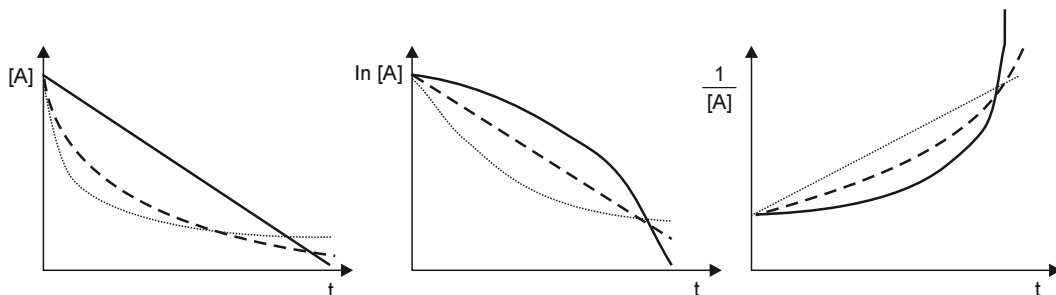



Figura 7.5 Gráficos comparativos de ordem zero (linha cheia), primeira ordem (linha tracejada) e segunda ordem (linha pontilhada).

Quando a ordem da reação é desconhecida, a mesma pode ser deduzida pela análise dos gráficos mostrados na Figura 7.5. A representação gráfica que resultar em uma linha reta indica qual a ordem da reação. Uma limitação deste método pode ser facilmente vista nos gráficos aqui mostrados, quando o tempo de reação não for suficientemente longo. Nesse caso, os graus de decomposição são muito baixos e é impossível diferenciar as ordens de reação, uma vez que todas parecem ser lineares. Uma experiência cinética, para ser conclusiva, deve ser conduzida até um grau de conversão (ou decomposição) suficiente para que se possa afirmar algo a respeito da ordem da reação.

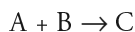
Um outro método utiliza-se da seguinte equação:

$$\ln t_{1/2} = \ln\left[\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}\right] + (1-n)\ln[A]_0 \qquad (7.14),$$

onde n é a ordem da reação.

Neste método, mede-se o tempo de meia-vida para várias concentrações iniciais. Um gráfico do logaritmo natural do tempo de meia vida *versus* o logaritmo natural da concentração inicial resultará numa linha reta, que tem como inclinação (1-n).

Uma situação mais complicada surge no caso de reações do tipo

$$A + B \rightarrow C$$

obedecendo à cinética de segunda ordem. Se estequiometria obedecer, como acima, a uma proporção de 1:1, quando as concentrações iniciais de A e B forem iguais ($[A]_0 = [B]_0$) elas permanecerão sempre iguais entre si no decorrer da reação (diminuindo na mesma proporção) e teríamos:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \qquad \frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + kt \qquad (7.15).$$

Se, porém, $[A]_0 \neq [B]_0$, teremos:

$$v = k\,[A][B] \Rightarrow \ln\frac{[B]}{[A]} = \ln\frac{[B]_0}{[A]_0} + \{[B]_0 - [A]_0\}kt \qquad (7.16),$$

que é equivalente a:

$$\frac{1}{[A]_0-[B]_0}\ln\frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}=kt \qquad (7.17).$$

O gráfico de ln ([A]/[B]) *versus* t fornecerá uma reta com inclinação ($([A]_0$-$[B]_0)k$.

EM DETALHE

Descrição matemática mais rigorosa

Podemos abordar a ordem de uma reação, ou seja, a sua lei cinética, de duas maneiras complementares. Por um lado, podemos nos concentrar na expressão da velocidade da reação em função das concentrações das espécies. Por outro lado, podemos nos deter na análise da variação da concentração em função do tempo.

A primeira abordagem leva ao que se chama a "lei cinética diferencial" a qual expressa a forma como a velocidade instantânea está relacionada à concentração, em um determinado instante de tempo.

A segunda abordagem leva à "lei cinética integrada" que está relacionada à lei cinética diferencial, na maior parte dos casos pura e simplesmente mediante a operação matemática de integração. Mais genericamente falando, podemos dizer que a lei cinética diferencial é uma equação diferencial cuja resolução é a lei cinética integrada.

Para uma equação de ordem zero, a lei cinética diferencial é:

$$\frac{d[A]}{dt}=-k \quad \Rightarrow \quad \int d[A]=-k\int dt$$

integrando-se desde a situação inicial t = 0, onde [A] = $[A]_0$, até o tempo t, com [A], teremos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]=-k\int_o^t dt \quad \Rightarrow \quad [A]-[A]_0=-kt \quad \Rightarrow \quad [A]=[A]_0-kt$$

Para uma equação de primeira ordem, a lei cinética diferencial é:

$$\frac{d[A]}{dt}=-k[A] \quad \Rightarrow \quad \int\frac{d[A]}{[A]}=-k\int dt$$

integrando-se desde a situação inicial t = 0, onde [A] = $[A]_0$, até o tempo t, com [A], teremos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]}=-k\int_o^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)=-kt \quad \Rightarrow \quad [A]=[A]_0e^{-kt}$$

Para uma equação de segunda ordem, a lei cinética diferencial é:

$$\frac{d[A]}{dt}=-k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad \int\frac{d[A]}{[A]^2}=-k\int dt$$

integrando-se desde a situação inicial t = 0, onde [A] = $[A]_0$, até o tempo t, com [A], teremos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2}=-k\int_o^t dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]_0}-\frac{1}{[A]}=-kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]}=\frac{1}{[A]_0}+kt$$

EXEMPLO 7.1

Uma determinada substância degrada em solução obedecendo a uma cinética de ordem zero. Sabendo-se que a meia-vida é de 12 horas, quando a concentração inicial for de 1,5 M, calcular a constante de velocidade e o tempo que levaria uma concentração inicial de 0,35 M para se reduzir em 10 %.

Solução: sendo a cinética de ordem zero,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\frac{[A]_0}{2} \quad \Leftrightarrow \quad 12\text{h} = \frac{1}{k}\times\frac{1{,}5\,\text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}}{2} \quad \Leftrightarrow \quad k = 0{,}0625\,\text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}\,.\,\text{h}^{-1}$$

Lembrete: Os problemas em cinética sempre devem trazer as unidades explicitamente.

Alternativamente, poderíamos calcular a constante usando o tempo em minutos ou em segundos, obtendo k = $1{,}042 \times 10^{-3}$ mol . L^{-1} min^{-1} = $1{,}736 \times 10^{-5}$mol . L^{-1} s^{-1}.

De posse do valor da constante de velocidade, podemos abordar a segunda parte do problema:

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \Rightarrow \quad 0{,}315\text{mol}\,.\,\text{L}^{-1} = 0{,}35\text{mol}\,.\,\text{L}^{-1} - 0{,}0625\text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}\,.\,\text{h}^{-1}\times t$$

$$t = 0{,}56\text{h} = 33{,}6\,\text{min}.$$

ao mesmo resultado chegaríamos usando:

$$t_{90\%} = \frac{0{,}1[A]_0}{k}$$

EXEMPLO 7.2

A hidrólise da sulfacetamida segue cinética de primeira ordem com constante de velocidade k = $9{,}0 \times 10^{-6}$ s^{-1}, a 120 °C. Calcular o tempo de meia-vida e a concentração que resta de sulfacetamida após 3 horas, considerando uma concentração inicial 0,5 molar.

Solução: quando a decomposição segue cinética de primeira ordem,

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} = 7{,}70\times10^4\text{s} \quad (= 1{,}28\times10^3\,\text{min} = 21{,}4\text{h})$$

para calcular a concentração após 3 horas (= $1{,}08\times10^4$ s), podemos usar

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \Rightarrow \quad [A] = 0{,}5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times e^{-9{,}0\times10^{-6}s^{-1}\times1{,}08\times10^4 s} = 0{,}454\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

EXEMPLO 7.3

Uma determinada reação de decomposição de um fármaco segue cinética de segunda ordem. Uma concentração inicial de 0,050 mol L^{-1} reduz-se a 80% deste valor em 5 minutos. Qual a constante de velocidade e qual o tempo de meia-vida?

Solução:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{0{,}040\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = \frac{1}{0{,}050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} + k\times5\,\text{min}$$

$$k = 1{,}0\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{1{,}0\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\times0{,}05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 20\,\text{min}$$

Ordens aparentes

Em muitos casos, uma reação pode exibir uma lei cinética que se expressa, devido a certas condições experimentais, como uma outra dependência da velocidade com a concentração, diferente da esperada. Por exemplos, certas suspensões constituem sis-

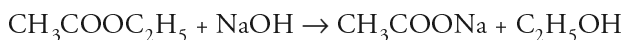
temas nos quais a substância, na forma insolúvel, encontra-se em equilíbrio com a forma em solução. Nestes casos, a concentração total da substância no sistema é composta da fração em suspensão mais a fração em solução. Ou seja,

$$[A]_{tot} = [A]_{susp} + [A]_{sol} \qquad (7.18).$$

À medida que a concentração da substância em solução diminui, ela é "reposta" graças à presença da substância em suspensão. Como a lei cinética de decomposição é de primeira ordem e dependendo da concentração da substância em solução, no momento em que esta é mantida constante, temos uma ordem zero aparente. Assim, apesar da decomposição da fração em solução ser de primeira ordem, experimentalmente detecta-se uma ordem zero *aparente*, onde,

$$v = k\,[A]_{sol} \approx k_0 \qquad (7.19).$$

Outro caso é a reação hidrólise alcalina do acetato de etila, anteriormente discutida:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Nessa reação, quando há excesso de NaOH, a sua concentração mantém-se virtualmente constante, de modo que a cinética detectada é de primeira ordem:

$$v = k\left[CH_3COOC_2H_5\right]$$

REAÇÕES COM LEI CINÉTICA COMPLEXA

Em sistemas multicomponente, grande parte das reações não pode ser enquadrada nos esquemas simples ora expostos, uma vez que, via de regra, há uma enorme quantidade de processos envolvidos. Nesses casos, é possível detectar a existência de ordens de reação maiores que 2, fracionárias e leis cinéticas que não são expressáveis como polinômios simples:

Dentre as reações com lei cinética complexa, destacam-se as reações reversíveis, reações paralelas e reações em série ou consecutivas.

Reações reversíveis são reações do tipo:

$$A \underset{k_I}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} B$$

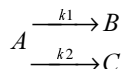
A constante da reação direta é simbolizada por k_D, enquanto que a constante da reação inversa o é por k_I. Tais reações rumam para uma situação de equilíbrio, na qual as concentrações de A e B são determinadas pela constante de equilíbrio. Em se tratando de uma reação elementar, a constante de equilíbrio é igual ao quociente entre as concentrações de A e B no equilíbrio e, conseqüentemente, entre as respectivas constantes de velocidade:

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_D}{k_I} \qquad (7.20).$$

Quando se parte de A puro, antes de atingir o equilíbrio as concentrações evoluem no tempo de acordo com a seguinte relação:

$$(k_D + k_I)t = \ln \frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} \qquad (7.21).$$

Reações paralelas são reações que podem ocorrer de acordo com mecanismos diferentes, gerando diferentes produtos, como a hidrólise e a epimerização da pilocarpina.

$$A \begin{array}{l} \xrightarrow{k1} B \\ \xrightarrow{k2} C \end{array}$$

Portanto, a decomposição do reatante A depende da formação de ambos os produtos. A determinação em separado de k_1 e k_2 pode ser feita medindo-se as concentrações produzidas de B e C. Se $[A]_0$, $[B]_0$ e $[C]_0$ são as concentrações iniciais de A, B e C, respectivamente, a evolução das concentrações com o tempo será:

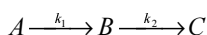
$$v_A = -(k_1 + k_2)[A] = k_{\exp}[A] \qquad (7.22),$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \qquad (7.23),$$

$$[C] = [C]_0 + \frac{k_2}{k_1 + k_2}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \qquad (7.24),$$

$$[B] = [B]_0 + \frac{k_1}{k_1 + k_2}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \qquad (7.25).$$

Reações em série ou consecutivas são reações do tipo:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Como, por exemplo, a hidrólise do clordiazepóxido. Se $[A]_0$, $[B]_0$ e $[C]_0$ são as concentrações iniciais de A, B e C, a evolução das concentrações com o tempo será:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \qquad (7.26),$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 e^{-k_1 t} + \left([B]_0 - \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0\right)e^{-k_2 t} \qquad (7.27),$$

$$[C] = -\frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 e^{-k_1 t} - \left([B]_0 - \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0\right)e^{-k_2 t} + [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 \qquad (7.28).$$

DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE DE REAÇÃO COM A TEMPERATURA

A velocidade de uma reação aumenta, em geral, com a temperatura. A velocidade, como visto anteriormente, é o produto de uma constante de velocidade *k* pelas concentrações dos reatantes, elevadas a expoentes adequados. A uma temperatura fixa, a constante *k* tem um valor fixo, mas aumentando a temperatura a constante de velocidade de reação aumenta, e sua dependência em relação à temperatura segue uma lei empírica chamada de *equação de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \Leftrightarrow \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (7.29),$$

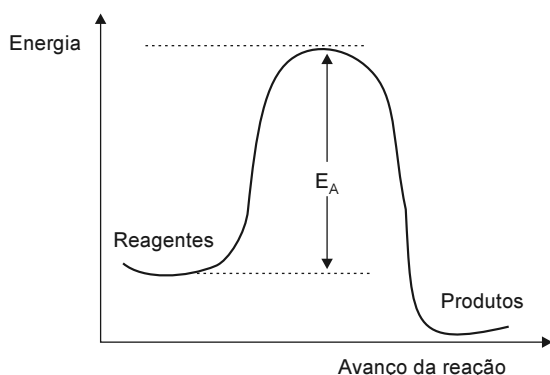



Figura 7.6 Níveis de energia associados ao avanço de uma reação, mostrando a energia de ativação como barreira energética que separa produtos de reatantes.

onde $\boldsymbol{A}$ é o chamado *fator pré-exponencial* e $\boldsymbol{E_a}$ é a *energia de ativação* necessária para que a reação ocorra. A energia de ativação pode ser interpretada como uma barreira energética separando reagentes de produtos (veja Figura 7.6).

A energia de ativação pode ser estimada quando se conhece a constante de velocidade de reação em, pelo menos, duas temperaturas. Seja k_1 a constante de velocidade em uma temperatura T_1 e k_2 a constante de velocidade em uma temperatura T_2:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (7.30).$$

A energia de ativação pode também ser estimada por meio de um gráfico do logaritmo natural da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura (em Kelvin), o qual fornecerá uma linha reta descrita pela equação

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\frac{1}{T} + \ln k_0 \qquad (7.31),$$

cuja inclinação é $-E_a/R$ (Figura 7.7).

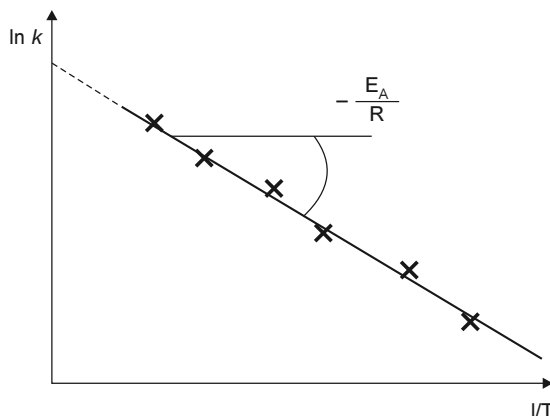



Figura 7.7 Gráfico da lei Arrhenius: dependência da constante de velocidade em relação à temperatura.

O controle da temperatura é fundamental de um ponto de vista tecnológico, analítico e, de modo ainda mais crítico, biológico. Os processos bioquímico-fisiológicos mediados por enzimas somente podem ocorrer em uma faixa de temperatura bastante estreita. Abaixo de uma certa temperatura, as reações são extremamente lentas, ao passo que o aumento de temperatura, embora leve a um aumento da atividade enzimática (maiores velocidades de reação), acaba, a partir de uma certa temperatura, provocando a desnaturação irreversível da enzima e a perda de sua atividade.

O efeito da temperatura na velocidade de processos químicos, especialmente reações de decomposição, é a base do método de teste de estabilidade acelerado, usado para se estimar o tempo de validade de medicamentos. De fato, a equação de Arrhenius possibilita que o estudo da estabilidade de fármacos seja efetuado experimentalmente a altas temperaturas (situação na qual a decomposição é rápida e facilmente mensurável). A partir da velocidade de reação medida a altas temperaturas, a velocidade à temperatura ambiente pode ser facilmente calculada, desde que a ener-

gia de ativação seja determinada experimentalmente ou estimada. O exemplo a seguir ilustra este procedimento.

EXEMPLO 7.4

Uso da equação de Arrhenius para o cálculo da cinética a temperatura ambiente

Uma determinada substância sofre decomposição segundo uma cinética de primeira ordem. Os tempos de meia-vida determinados a 95 °C e 85 °C foram 15,4 min e 57,8 min, respectivamente. A partir destes dados, calcule a energia de ativação e (supondo que esta permaneça constante, independente da temperatura) estime o tempo de meia-vida a 25 °C.

Solução: Partindo da equação $t_{1/2} = \ln 2 / k$, teremos que:

$$T_1 = 85\ ^\circ C = 358K, \quad k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2,1}} = \frac{\ln 2}{3468\, s} = 2{,}0 \times 10^{-4} s^{-1}$$

$$T_2 = 95\ ^\circ C = 368K, \quad k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2,2}} = \frac{\ln 2}{924 s} = 7{,}5 \times 10^{-4} s^{-1}$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Leftrightarrow \ln\frac{7{,}5\times10^{-4}}{2{,}0\times10^{-4}} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{368} - \frac{1}{358}\right)$$

portanto, E_a = 144,77kJmol^{-1}. A constante de velocidade a 25 °C pode ser estimada aplicando novamente a equação de Arrhenius, tomando como referência qualquer das outras constantes já determinadas:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Leftrightarrow \ln\frac{k_2}{2{,}0\times10^{-4}} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{358}\right)$$

A substituição do valor de Ea na equação acima permite encontrar $k_{(25\,^\circ C)} = 1{,}12 \times 10^{-8}\ s^{-1}$, o que resulta num tempo de meia-vida de aproximadamente dois anos.

TEORIAS DE VELOCIDADE DE REAÇÃO

Introdução

Um dos tópicos mais importantes na cinética química é a abordagem teórica das etapas elementares das reações químicas. De fato, hipóteses teóricas a respeito de como se processam as reações em escala microscópica são essenciais para compreensão e proposição de mecanismos, interpretação das velocidades relativas de diferentes reações, discussão do peso relativo de reações concorrentes (com implicações na previsão de produtos obtidos nas reações), bem como para interpretação dos parâmetros das equações empiricamente obtidas. Fundamentalmente, duas abordagens serão consideradas: a *teoria das colisões* e a *teoria do estado* de transição.

Teoria das colisões

De acordo com a teoria das colisões, aplicável a reações em fase gasosa, uma reação, para acontecer, pressupõe uma colisão entre moléculas de reagente. No decurso da colisão, a energia cinética das moléculas que estão colidindo converte-se em energia potencial, devido à sobreposição das nuvens eletrônicas das moléculas. Nem todas as colisões levam de fato à formação de produtos: uma colisão para ser efetiva deve-se realizar em uma orientação e com uma energia adequadas. De acordo com a mecânica estatística, a fração de moléculas com energia igual ou superior a E_a é proporcional a $\exp(-E_a / RT)$. Para que uma colisão seja efetiva, a energia cinética relativa das moléculas deve ser superior à energia de ativação.

A constante de velocidade de reação, de acordo com a teoria das colisões, pode ser escrita como o produto de um *fator de probabilidade P* (também chamado *fator estérico*)[1] com a freqüência de colisões Z e a fração de moléculas com energia adequada. O produto PZ pode ser identificado com o *fator pré-exponencial A* da equação de Arrhenius.

$$k = PZ\, e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (7.32).$$

Teoria do estado de transição

A teoria das colisões é aplicável somente a reações em fase gasosa, limitação esta que impossibilita a discussão de reações em solução ou outros estados de agregação. Além disto, mesmo em reações em fase gasosa, muitas vezes, a estimativa obtida por meio da teoria das colisões não está de acordo com a experiência e se faz necessário o uso de uma teoria mais elaborada.

De acordo com a teoria do estado de transição, também chamada de teoria do complexo ativado, a aproximação de moléculas dos reagentes leva à formação de uma estrutura bem definida cujas características são de um certo modo similares aos reagentes, mas de outro modo similares aos produtos. Esta estrutura possui um alto conteúdo energético e é chamada de *complexo ativado*, como ilustrado na Figura 7.8.

A teoria do estado de transição parte da hipótese de que existe um equilíbrio entre reagentes e complexo ativado, o qual pode retornar aos reagentes ou se decompor formando produtos.

$$A + B \rightleftharpoons A\ldots B^{\ddagger} \rightarrow P$$

A velocidade de formação dos produtos é igual à concentração do complexo ativado $[A\ldots B^{\ddagger}]$ multiplicada pela freqüência ν de decomposição deste. Havendo um equilíbrio entre complexo ativado e reagentes, podemos escrever a concentração do complexo ativado em função da constante de equilíbrio e das concentrações dos reagentes

$$[A\ldots B]^{\neq} = K^{\neq}[A][B],$$

de modo que a velocidade pode ser escrita como:

$$\mathrm{v} = \upsilon\,[A\ldots B]^{\neq} = \upsilon K^{\neq}[A][B]$$

[1] Que leva em conta a orientação da colisão.

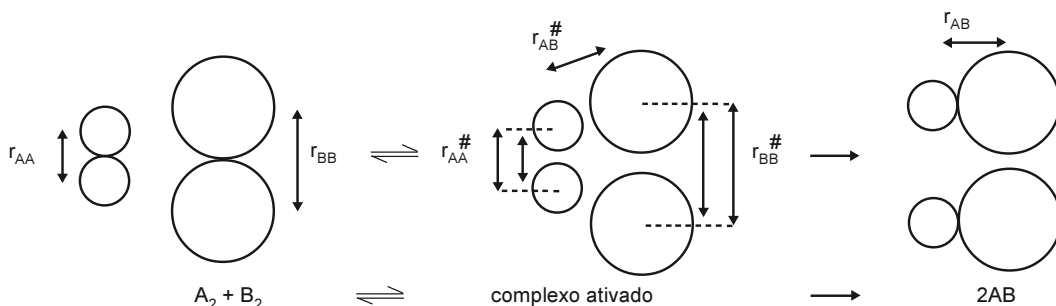



Figura 7.8 Geometria de um estado de transição.

Nesta equação podemos identificar a constante de velocidade como sendo

$$k = \upsilon K^{\neq}$$

Havendo um equilíbrio que pode ser caracterizado por uma constante de equilíbrio, podemos escrevê-la, em termos termodinâmicos, em função da energia livre de ativação:

$$K^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}} \qquad (7.33).$$

Sendo a energia livre de ativação escrita como $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, podemos escrever a constante de velocidade de reação como:

$$k = \upsilon\, e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \qquad (7.34).$$

A entalpia de ativação que aparece nesta fórmula pode ser identificada com a energia de ativação ($\Delta H^{\ddagger} \approx E_a$)[2] e o restante constitui o fator pré-exponencial:

$$A = \upsilon\, e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \qquad (7.35).$$

A freqüência de decomposição do complexo ativado pode ser estimada mediante:

$$\upsilon \approx \frac{RT}{Nh} = \frac{8{,}314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times T}{6{,}02\times10^{23}\text{molec}\cdot\text{mol}^{-1}\times 6{,}63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}\cdot\text{molec}^{-1}} \qquad (7.36)\,,$$

onde *N* é o número de Avogadro e *h,* a constante de Planck.

Assim, o conhecimento do fator pré-exponencial permite o cálculo da entropia de ativação.

Se o complexo ativado apresentar um rearranjo estrutural desfavorável (isto é, se o complexo ativado for muito mais ordenado que os reagentes ou sua probabilidade de formação for pequena), teremos uma entropia de ativação negativa. Conseqüentemente, o valor do fator pré-exponencial de Arrhenius e a velocidade de reação serão baixos. Comparando duas reações de substituição, por exemplo, aquela em que houver um impedimento estérico à formação do estado de transição se processará a uma velocidade menor.

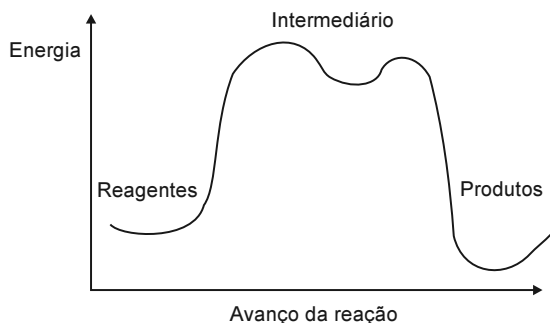
[2] Na verdade, uma melhor aproximação seria ($\Delta H^{\ddagger} \approx E_a + RT$).

EXEMPLO 7.5

Interpretação de mecanismos concorrentes usando a teoria do estado de transição

A teoria do complexo ativado permite a discussão detalhada de mecanismos do tipo substituição nucleofílica, dentre outros. Consideremos as duas reações químicas:

$$(1) \quad CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$$

$$(2) \quad (CH_3)_3Br + OH^- \rightarrow (CH_3)_3OH + Br^-$$

A primeira reação segue em uma etapa apenas, sem intermediário, em um mecanismo chamado de substituição nucleofílica bimolecular (SN_2), pois duas espécies estão envolvidas na etapa. Pelo contrário, a segunda reação prossegue através de um carbocátion intermediário, sendo que a primeira etapa é mais lenta. Este mecanismo envolve apenas uma espécie na etapa mais lenta sendo, pois, denominado de *substituição nucleofílica unimolecular* (SN_1). Um intermediário de reação é uma espécie relativamente estável, cujo perfil energético está esquematizado na figura ao lado.

Surge, porém, a questão: por que a primeira reação não prossegue por SN_1 e a segunda por SN_2? Se a primeira reação prosseguisse por SN_1, o intermediário formado seria instável, o que, na teoria do complexo ativado, equivale dizer que sua entalpia de ativação seria muito elevada. A sua constante de velocidade via SN_1 seria muito pequena, portanto. Em relação a esta reação, podemos, então, concluir que, mesmo que houvesse uma certa quantidade de moléculas reagindo via SN_1, esta via de reação seria muito lenta e a SN_2 seria, assim, preferencial. Em relação à segunda reação, caso esta reagisse via SN_2, formando um complexo ativado com o nucleófilo atacante, o substrato e o nucleófilo de saída, teríamos um estado de transição altamente ordenado, isto é, demasiadamente improvável, o que é equivalente ao conceito de impedimento estérico na química orgânica. Logo, a entropia de ativação seria muito negativa, pois a entropia do estado de transição seria muito menor que a dos reatantes. Esta entropia de ativação muito negativa implicaria uma constante de velocidade muito pequena para o mecanismo via SN_2, sendo, portanto, a rota SN_1 a preferida.

ESTABILIDADE CINÉTICA E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Muitas vezes ocorre uma certa confusão a respeito da descrição cinética e da descrição termodinâmica de uma reação. Se a variação de energia livre de Gibbs de um processo for muito negativa, e, conseqüentemente, se a constante de equilíbrio for muito grande, podemos dizer que se trata de um processo termodinamicamente espontâneo. Se o processo for a conversão (por exemplo, uma decomposição) de uma substância A em outra substância B (produto da decomposição), dizemos, então, que a substância A é termodinamicamente instável, uma vez que ela tende a se decompor em B. Se a constante de equilíbrio for pequena, podemos dizer que a substância A é termodinamicamente estável.

Completamente diferente é a situação da descrição cinética. Uma substância termodinamicamente instável A pode formar o produto B de modo rápido ou de modo lento. A medida da velocidade da reação é a constante de velocidade. Se a

constante de velocidade da reação A→B for elevada, dizemos que A é uma substância cineticamente instável, pois tende a se decompor rapidamente. Se, porém, a constante de velocidade for baixa, dizemos que A é cineticamente estável.

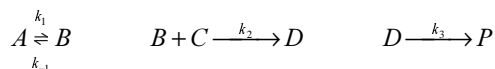
MECANISMOS DE REAÇÃO

O mecanismo de uma reação é a soma dos processos elementares dos quais a reação é constituída. Cada etapa elementar constitui-se na reação de substâncias bem definidas obedecendo a uma molecularidade. De um modo geral, podemos propor vários mecanismos para uma dada reação. A lei cinética predita depende da combinação das etapas nestes mecanismos e deve ser comparada com a lei cinética experimentalmente obtida, de modo que possamos decidir sobre a validade dos mecanismos propostos. Para obter-se uma lei cinética a partir das etapas elementares, via de regra, devemos considerar quais as etapas mais lentas e quais as mais rápidas. A etapa determinante da velocidade da reação em uma seqüência de etapas é a etapa mais lenta.

Consideremos a seguinte reação:

$$A + C \rightarrow P$$

Constituída das seguintes etapas:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad B + C \xrightarrow{k_2} D \qquad D \xrightarrow{k_3} P$$

A e C são reatantes, P o produto e B e D são intermediários. Podemos considerar que os intermediários B e D, depois de algum tempo, possuem concentração constante, isto é, atingem um estado estacionário. Quando B tem sua concentração constante, a velocidade da reação que forma B (envolvendo k_1) deve ser igual à velocidade das reações que decompõem B (envolvendo k_2 e k_{-1}), de modo que a concentração de B pode ser facilmente calculada:

$$k_1[A] = k_{-1}[B] + k_2[B][C] \quad \Rightarrow \quad [B] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2[C]} \qquad (7.37).$$

Da mesma maneira para o intermediário D:

$$k_2[B][C] = k_3[D] \quad \Rightarrow \quad [D] = \frac{k_2[C]}{k_3}[B] \qquad (7.38).$$

Substituindo a expressão da concentração de B encontrada anteriormente, teremos que:

$$[D] = \frac{k_1 k_2 [A][C]}{k_3 (k_{-1} + k_2[C])} \qquad (7.39),$$

de modo que a formação de produtos terá uma velocidade:

$$v = k_3[D] = \frac{k_1 k_2 [A][C]}{k_{-1} + k_2[C]} \qquad (7.40).$$

Aqui surgem duas possibilidades: se a etapa 2 for mais lenta (k_2 pequeno), de modo que $k_{-1} >> k_2$[C] e, portanto, $k_{-1} + k_2$[C] ≈ k_{-1}, a cinética resultante será de segunda ordem:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A][C] \qquad (7.41).$$

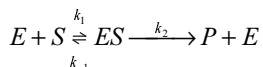
Se, por outro lado, a etapa –1 for mais lenta, de modo que k_2[C] >> k_{-1} e, portanto, k_2[C] + k_{-1} ≈ k_2[C], teremos uma lei cinética global de primeira ordem:

$$v = k_1[A] \qquad (7.42).$$

A lei cinética global depende, portanto, não apenas das etapas envolvidas, mas da velocidade relativa destas etapas. Como a maior parte das reações envolve várias etapas, via de regra, não é possível descobrir a cinética de uma reação meramente pela consideração de sua estequiometria ou por hipóteses a respeito do mecanismo. A lei cinética real precisa ser experimentalmente determinada, o que reforça o caráter da cinética química como um ramo essencialmente empírico da química.

CINÉTICA ENZIMÁTICA, APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO E A EQUAÇÃO DE MICHAELIS-MENTEN

Uma aplicação das considerações de cinéticas complexas e da composição da lei cinética global a partir das etapas elementares é a descrição da cinética de reações enzimáticas. A reação entre uma enzima (E) e um substrato (S) forma um complexo enzima-substrato (E.S), que pode retornar a enzima e o substrato ou formar produtos. A enzima é regenerada no final, de modo que sua ação é como catalisador.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P + E$$

Considerando a hipótese do estado estacionário para o complexo enzima-substrato, a concentração deste será constante ([ES] ≈ CTE). Como a concentração de enzima total compõe-se da concentração da enzima livre mais a concentração no complexo enzima-substrato ($[E]_0$ = [E] + [ES]), pode-se obter para a concentração do complexo:

$$[ES] = \frac{[S][E]_0}{K_m + [S]} \qquad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \qquad (7.43),$$

K_m é a chamada constante de Michaelis-Menten.

Aplicando-se esta concentração no cálculo da velocidade de formação de produtos, obtém-se

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[S][E]_0}{K_m + [S]} \qquad (7.44).$$

A velocidade depende da concentração do substrato de modo não muito simples, conforme mostrado na Figura 7.9.

O aumento da concentração de substrato produz o aumento da velocidade da reação até uma determinada velocidade máxima limite, pois há um efeito de saturação. Esta velocidade máxima é $v_{max} = k_2 [E]_0$. O melhor método para a determinação gráfica da velocidade máxima é um gráfico do inverso da velocidade em função do inverso da concentração de substrato. A velocidade de reação, expressa em função desta velocidade limite e da concentração do substrato será:

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]} \qquad (7.45).$$

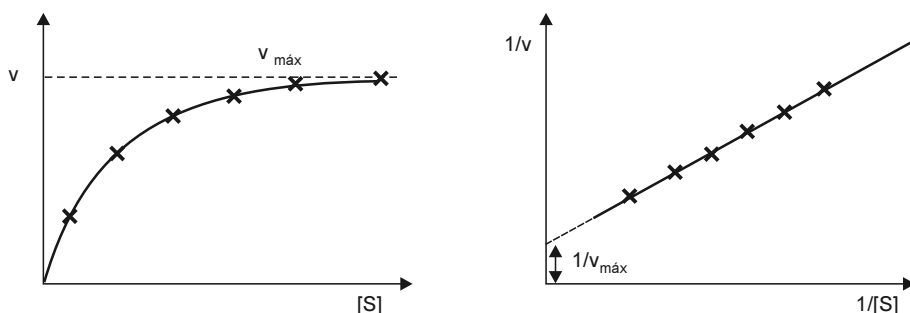



Figura 7.9 Velocidade de uma reação enzimática em função da concentração do substrato.

Há, portanto, uma mudança de ordem de reação, dependendo da concentração do substrato. A baixas concentrações de substrato, [S] << K_m, e, portanto, K_m + [S] ≈ K_m, teremos uma reação de primeira ordem. Quando, porém, a concentração de substrato for elevada (saturação) [S] >> K_m e, portanto, K_m + [S] ≈ [S], teremos uma cinética de ordem zero, com velocidade constante, independente da concentração de substrato.

EM DETALHE

Dedução da equação de Michaelis-Menten

A condição de estado estacionário para o complexo enzima-substrato implica que a velocidade de formação é igual à velocidade de decomposição; portanto, a velocidade total é igual a zero:

$$\frac{\mathrm{d}[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

assim,

$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] = k_2[ES]$$

de onde segue, isolando [ES]:

$$[ES] = \frac{K_1[E][S]}{K_{-1} + K_2}, \qquad \text{ou seja,} \qquad [ES] = \frac{1}{K_m}[E][S]$$

Considerando que a concentração da enzima livre [E] é igual à concentração inicial de enzima $[E]_0$ menos a concentração do complexo enzima-substrato, teremos, substituindo na fórmula anterior:

$$[ES] = \frac{1}{K_m}([E]_0 - [ES])[S] \quad \Rightarrow \quad K_m[ES] = ([E]_0 - [ES])[S]$$

isolando todos os termos em [ES]:

$$K_m[ES] + [S][ES] = [E]_0[S]$$

de onde segue:

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

8

Fenômenos de transporte

Dentre os fenômenos que envolvem a variável tempo na físico-química destacam-se, além da cinética, os processos que abrangem transporte de matéria (transporte de massa). É de fundamental importância a compreensão quantitativa do transporte de um fármaco, por exemplo, desde a sua administração até o seu local de ação. O tipo mais fundamental de transporte de massa é a difusão, na qual o transporte procede movido por uma diferença (gradiente) de concentrações.

DIFUSÃO

Enfoque macroscópico

A difusão de uma substância em um meio gasoso, líquido sólido ou semi-sólido está relacionada com uma série de fenômenos que envolvem o denominado *transporte passivo*, como a própria absorção passiva de fármacos no organismo, a dissolução de sólidos, a permeação através de um filme polimérico, a cedência de substâncias através da pele nos modernos sistemas de liberação transdérmica e a distribuição de substâncias nos diferentes compartimentos fisiológicos do nosso corpo, entre outros.

O termo *difusão* entende-se como o *transporte de massas de moléculas individuais por uma barreira ou espaço livre, que ocorre segundo um processo aleatório, e que depende de um gradiente de concentração*. A difusão de um corante ou de um adoçante líquido, de uma região de maior concentração para outra de menor concentração, é um feito bem conhecido de difusão, e que, sem entrar no detalhe de outros fatores, é o mesmo fenômeno que determina a distribuição de uma substância injetada no sangue. O conceito também se aplica à dissolução de um sólido em um líquido e à passagem de uma substância através de um filme polimérico, que é a base de diversos sistemas de liberação controlada de medicamentos no organismo.

Quando uma substância encontra-se distribuída de modo não-homogêneo em um meio, o movimento das moléculas propiciará que, depois de algum tempo, a concentração fique homogênea. Macroscopicamente falando, podemos identificar um fluxo de matéria, movido por um gradiente de concentração. De acordo com a *primeira lei de Fick*, o fluxo J (velocidade de difusão) é proporcional ao gradiente[1] de

[1] O gradiente de concentração mede o quanto varia a concentração com a distância: suavemente (baixo gradiente) ou abruptamente (alto gradiente). Em termos matemáticos, é igual a dc/dx em uma dimensão.

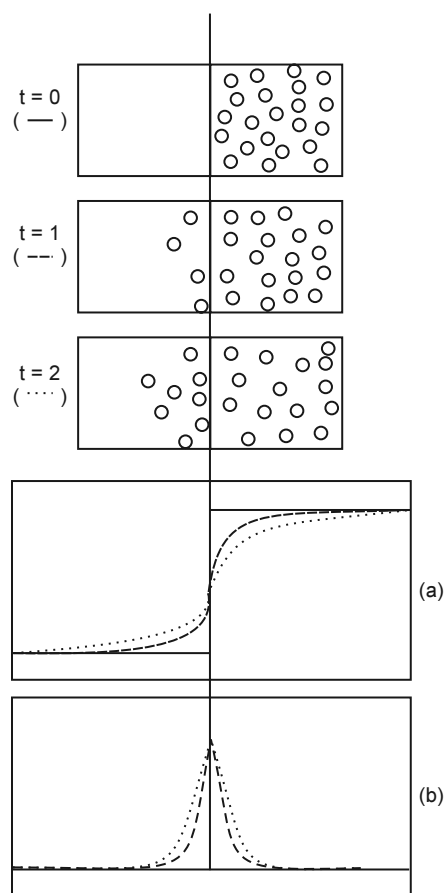



Figura 8.1 Difusão como alteração de um perfil de concentrações com o tempo.

concentração ∇c, sendo a constante de proporcionalidade o *coeficiente de difusão D*, que depende da natureza da substância que difunde, do solvente e da temperatura e está relacionado à mobilidade da substância:

$$J = -D\nabla c \qquad (8.1).$$

O sinal negativo indica que o fluxo de matéria ocorre no sentido no qual a concentração diminui. Uma interpretação qualitativa pode ser vista na Figura 8.1, que mostra a difusão de uma espécie inicialmente no compartimento da direita. São apresentados os perfis de concentração e o gradiente para diferentes instantes de tempo.

Um exemplo rotineiro da primeira lei de Fick pode ser quanto um sólido tende a se dissolver mais rapidamente sob agitação. De fato, se não houvesse agitação, o soluto dissolvido tenderia a se concentrar nas vizinhanças do sólido, de modo que o *gradiente de concentração entre o sólido e a solução* – e, portanto, também o fluxo – seria baixo. Com agitação, contudo, a concentração se homogeneíza e o gradiente de concentração – e o fluxo – entre o sólido e o líquido circundante mantém-se elevado. Esta situação é mostrada na Figura 8.2. O processo de dissolução será mostrado com detalhes mais adiante.

A difusão pode ser vista como um processo no qual a concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo. A análise da variação da concentração com o tempo é o objeto da *segunda lei de Fick*, a qual afirma que a variação da concentração, em um dado ponto do sistema, com o tempo é igual à variação do gradiente de concentração, multiplicada pelo respectivo coeficiente de difusão.

Na prática, encontram-se diversas formas de aplicação das leis de Fick, as quais têm, como fundamento básico geral, o esquema descrito na Figura 8.3.

Aqui, o soluto (molécula difusante) encontra-se em dissolução no compartimento D, que está separado do compartimento R, contendo solvente puro, através de uma membrana semipermeável. Neste tipo de experimento, a solução no compartimento aceptor é constantemente substituída por solvente puro, com objetivo de manter condições *sink*. Segundo a velocidade de substituição por solvente puro e da própria natureza da membrana, chegar-se-á em um determinado momento em que o sistema atinge um estado estacionário[2], no qual a mas-

[2] Na realidade, trata-se de um estado dito quase-estacionário, que, para fins práticos, é considerado como, de fato, estacionário.

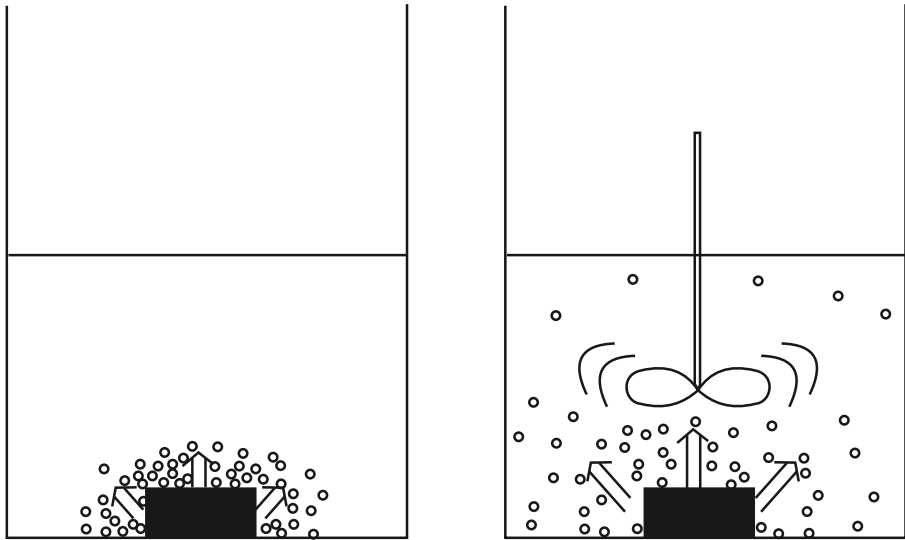



Figura 8.2 O aumento da velocidade de dissolução com a agitação é uma conseqüência da primeira lei de Fick.

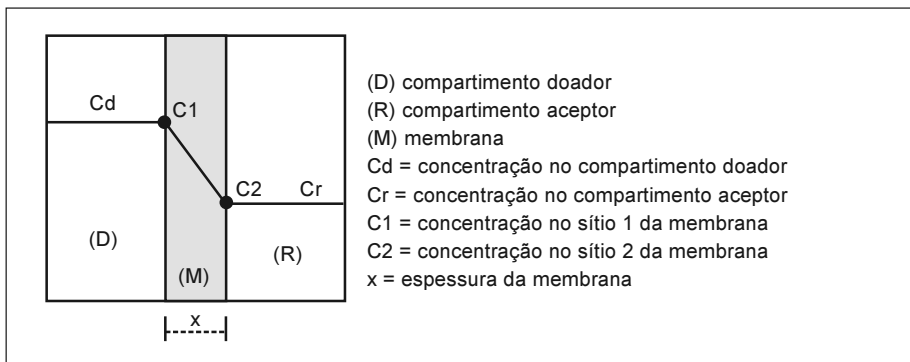



Figura 8.3 Esquema de aplicação da primeira lei de Fick.

sa cedida pelo compartimento doador é igual à massa que entra no compartimento aceptor. Cabe salientar que tal estado estacionário não significa que as concentrações sejam iguais em ambos os compartimentos. Nessa situação, a pressão e a temperatura constantes, em qualquer zona paralela à membrana, a variação da concentração com o tempo[3] será igual a zero. Logo, pela segunda lei de Fick, o produto do coeficiente de difusão pela variação do gradiente com a distância[4] também deve ser igual a zero. Como o coeficiente de difusão *D* não é

[3] $(\partial c/\partial t)_{P,T} = 0$

[4] $D\left(\dfrac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0$

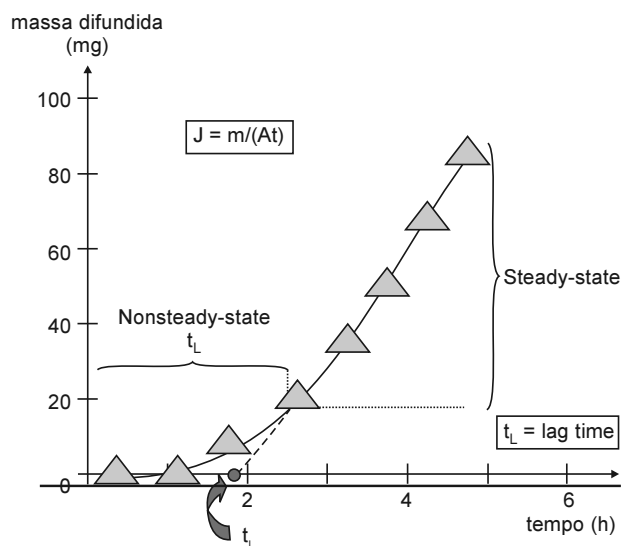



Figura 8.4 Difusão: estado estacionário.

zero, a variação do gradiente com a distância deverá ser igual a zero, ou seja, o gradiente é constante e, portanto, a concentração varia linearmente com a distância. Essa idéia está representada na Figura 8.3, onde vemos que, apesar do sistema estar em equilíbrio, as concentrações em ambos os lados da membrana são diferentes. Isto, por outro lado, indica-nos que dentro da membrana deverá existir um gradiente de concentração em função da espessura dessa membrana. Ou seja, no interior da membrana, há uma diminuição linear da concentração, à medida que nos afastamos do limite de contato com o compartimento doador. Pelas leis de Fick, significa que:

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) \approx J\,A = -D\,A\left[\frac{(c_2 - c_1)}{\Delta x}\right] \qquad (8.2).$$

Tais conceitos podem ser identificados quando a massa de soluto difundida e o tempo são colocados em um gráfico igual ao representado na Figura 8.4.

Pelo gráfico Δm *versus* Δt é possível determinar uma porção linear, com inclinação proporcional ao produto de fluxo por área ($J\,A$), e cuja extrapolação corta o eixo em um ponto denominado de *lag-time*.

EXEMPLO 8.1

Um determinado soluto possui $D = 1{,}95 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 25 °C. Considerando um meio aquoso estacionário e sabendo-se que, em um aparato semelhante ao mostrado na Figura 8.3, a concentração em um determinado ponto de referência x de 0,2 cm é 0,040 molar, ao passo que em outro ponto de referência y de 0,25 cm é de 0,030 molar, calcular a quantidade de soluto que atravessa uma superfície de 1 cm^2, por unidade de tempo.

Resposta: Considerando a Equação 8.2, podemos dizer que,

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0{,}040 - 0{,}030}{0{,}20 - 0{,}25} = 0{,}2\,\text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}.\,\text{cm}^{-1} = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\,.\,\text{cm}^{-4}$$

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) \approx D\,A\left[\frac{(c_1 - c_2)}{\Delta x}\right] = 1{,}95 \times 10^{-5}.\,\text{cm}^2.\,\text{s}^{-1}\ \text{x}\ 1{,}0\,\text{cm}^2 \times \left(2{,}0\ 10^{-4}\ \text{x mol}\,.\,\text{cm}^{-4}\right)$$

$$= 3{,}9\ \text{x}\,10^{-9}\,\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

EM DETALHE

Leis de Fick

Matematicamente, o fluxo de matéria (J) é descrito pela equação

$$J = \left(\frac{dm}{A\,dt}\right) \quad (kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$$

onde a quantidade de massa (m) que flui, por unidade de tempo (t), por uma superfície com área (A). A massa é geralmente dada em móis, gramas ou quilogramas, a área em cm^2 ou m^2 e o tempo em segundo, minutos ou horas.

A expressão matemática da primeira lei de Fick assume, em um plano monodimensional, a seguinte forma:

$$J = -D\nabla c \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dm}{A\,dt} = -D\frac{dc}{dx}$$

A primeira lei de Fick estabelece que o fluxo de matéria é proporcional à diminuição da concentração (dc; em mol m^{-3}) e inversamente proporcional à distância (dx, em metros) do movimento da molécula a partir da superfície da membrana (ou do sólido, no caso de dissolução). O sinal negativo indica diminuição.

A constante de proporcionalidade (D) é denominada *coeficiente de difusão de Stokes – Einstein*[5],

onde, para partículas esféricas $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$, e

R = constante universal do gases (8,314 J · mol^{-1} · K^{-1})[6];

T = temperatura termodinâmica, em Kelvin;

π = 3,1416;

η = viscosidade do meio (kg · m^{-1} · s^{-1});

r = raio da molécula (em m), assumindo que a mesma é esférica;

N_A = número de Avogadro (6,02 10^{23} mol^{-1})

Pela primeira lei de Fick, o fluxo pode ser descrito em uma situação de estado estacionário (*steady-state*)[7], quando o gradiente de concentração (dc/dx) permanece constante ao longo do tempo. Porém, na prática, o mais usual é querer saber qual é a concentração da molécula *difusante* em um determinado ponto do sistema, com o passar do tempo. A equação que descreve esta situação é denominada *segunda lei de Fick*.

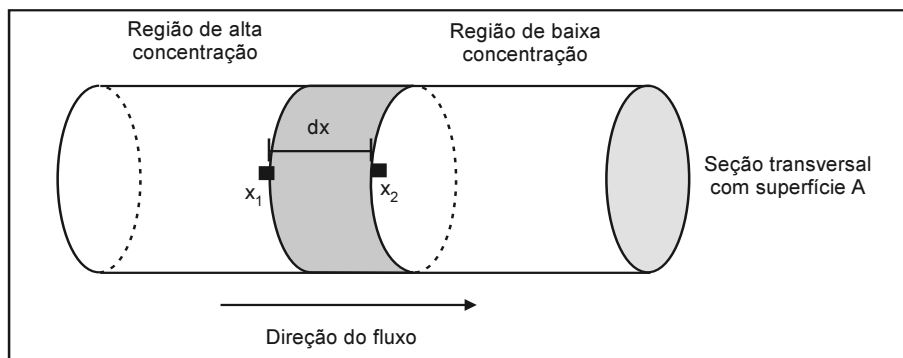
Considerando o modelo hipotético descrito na figura seguinte, as quantidades de substância que entram no ponto x_1 e que saem por x_2, são dadas pelas equações A e B.

A) Quantidade que entra: $\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{x_1} = -D\,A\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x_1}$

Quantidade que sai: $\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{x_2} = -D\,A\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x_2}$

[5] Com freqüência, o coeficiente de difusão não é uma constante no estrito senso da palavra, uma vez que varia com concentração, temperatura, pressão, natureza do solvente e propriedades químicas da molécula que difunde (*difusante*).

[6] 1J = kg · m^2 · s^{-2}

[7] É importante que o leitor observe o uso de diversas expressões em inglês, neste capítulo, para as quais não há tradução ou que têm seu uso fortemente arraigado na literatura internacional. É o caso de ***steady-state, nonsteady-state, lag-time e sink***, entre outras.

Ou seja, $A\,dx\dfrac{\partial c}{\partial t} = -D\,A\left(\dfrac{\partial c}{\partial x}\right)_{x_1} + D\,A\left(\dfrac{\partial c}{\partial x}\right)_{x_2}$, que, por redução, se transforma na segunda lei de Fick, na forma de:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

Uma das principais aplicações da segunda lei de Fick é a determinação da variação da concentração do difusante, a qualquer distância dx, em função do tempo. Isto é, em condições de *fluxo não-estacionário* (*nonsteady state flow*). Na forma apresentada, a equação descreve a difusão no sentido unidirecional (dx). Quando o objetivo é descrever a difusão em termos tridimensionais, em todas as direções, a equação a ser utilizada é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$

Embora pouca utilizada na experimentação, indica que, em um sistema, a difusão ocorre com igual intensidade em todas as direções, desde que não ocorra perturbação externa.

Efeitos da temperatura e das propriedades do soluto e do solvente

O coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho de partícula e com o aumento das interações entre as moléculas que difundem e o solvente. O coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura seguindo uma equação semelhante à de Arrhenius:

$$D = Ae^{-EA/RT} \qquad (8.3).$$

O coeficiente de difusão pode ser estimado a partir da *fricção molecular*, através da *equação de Einstein-Sutherland*. Esta equação resolve o problema para o caso de equilíbrio entre duas forças, uma força térmica favorecendo o movimento e uma força de fricção, contrária ao movimento.

$$D = \frac{k_B T}{f} \qquad (8.4).$$

Nesta equação, k_B é a constante de Boltzmann (R/N_A) e f é o *coeficiente de fricção, o qual* pode ser estimado com base na geometria da partícula que difunde. Se a partícula for esférica, com um raio r, a lei de Stokes prevê que:

$$f_{esf.} = 6\pi\eta r \qquad (8.5),$$

onde η é a viscosidade do meio, que será vista mais adiante, de modo que:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad (8.6).$$

Quanto maior a molécula, ou quanto mais viscoso for o meio de difusão, menor será o coeficiente de difusão, isto é, a molécula difundirá mais devagar.

Para partículas não-esféricas, é necessário considerar o *fator de forma de Perrin F*:

$$f = 6\pi\eta r F = f_{esf.}F \qquad (8.7),$$

o que leva a uma modificação na fórmula do cálculo do coeficiente de difusão, em função da viscosidade e do raio de partícula. Usualmente, estima-se o fator de fricção para uma determinada molécula, primeiro supondo que ela seja esférica e, após, mediante os valores experimentais do coeficiente de difusão, estima-se o fator real de fricção e o fator de forma.

Outra relação útil, derivada das fórmulas anteriores, é a relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade a duas temperaturas diferentes, T_1 e T_2:

$$\frac{D_1\eta_1}{T_1} = \frac{D_2\eta_2}{T_2} \qquad (8.8).$$

Além de se constituir em um aspecto fundamental para a compreensão microscópica de processos, o estudo da difusão tem aplicabilidade na técnica da diálise e também na análise química, principalmente na determinação de forma e tamanho de macromoléculas.

Enfoque microscópico

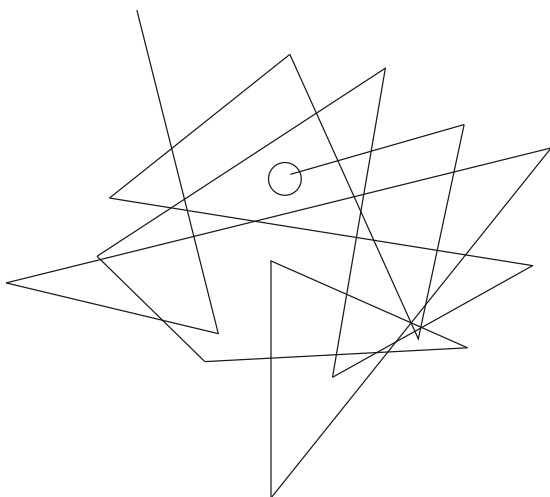



Figura 8.5 Movimento browniano.

Enquanto que macroscopicamente a difusão é vista como um fluxo de matéria causado por um gradiente de concentração, microscopicamente podemos relacionar a origem da difusão ao movimento incessante das moléculas. Este movimento tem origem térmica e deve-se ao contínuo choque, por exemplo, entre moléculas de solvente e moléculas de soluto, conforme mostra a Figura 8.5.

Este movimento aleatório, chamado de *movimento browniano*, não é direcional, ou seja, as moléculas não têm maior tendência em ir mais para uma direção do que para outra. O movimento aleatório produz a dispersão das moléculas, que tendem a se espalhar por todo o sistema, e seu deslocamento

em relação à posição inicial pode ser caracterizado pelo seu *deslocamento médio quadrático*[8]. Em uma dimensão, podemos relacionar o deslocamento médio quadrático ao coeficiente de difusão:

$$\overline{x^2} = 2Dt$$

E, em três dimensões:

$$\overline{r^2} = 6Dt$$

Uma molécula com coeficiente de difusão D tenderá a se deslocar, em média, após um tempo t. Esta distância é denominada *distância média percorrida*, que é a raiz quadrada do próprio deslocamento médio quadrático:

$$r_{mq} = \sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{6Dt}$$

EXEMPLO 8.2

A proteína lisozima apresenta coeficiente de difusão de $D = 11{,}3 \times 10^{-11}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule o tempo médio necessário para esta proteína deslocar-se, por difusão, de uma distância igual a 2,0 μm. Calcule depois o tempo médio necessário para que a mesma molécula se desloque, por difusão, a distância de 1 metro, comentando este último resultado.

$$r_{mq} = \sqrt{6Dt} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{r_{mq}^2}{6D} = \frac{\left(2{,}0\times10^{-6}\,\text{m}\right)^2}{6\times11{,}3\times10^{-11}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}} = 5{,}9\times10^{-3}\,\text{s} = 5{,}9\ \ 10^{-3}\,\text{s}$$

Caso a distância fosse 1 metro, teríamos:

$$r_{mq} = \sqrt{6Dt} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{r_{mq}^2}{6D} = \frac{\left(1{,}0\,\text{m}\right)^2}{6\times11{,}3\times10^{-11}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}} = 1{,}5\times10^{9}\,\text{s} \approx 47\text{anos}$$

Com este resultado, podemos ver claramente que o transporte de substâncias no organismo humano pode ser realizado por difusão somente quando as distâncias são muito pequenas (intracelulares, por exemplo). Para distâncias macroscópicas, o transporte deve ser ativo, por exemplo, pela corrente sangüínea.

Aplicações

Em determinados casos, a difusão passa a receber nomes específicos, os quais estão associados à separação de substâncias. A *diálise* envolve a separação de substâncias, partindo do princípio de que solutos e solventes podem apresentar diferentes velocidades de passagem através dos microporos de membranas semipermeáveis. Esse é o princípio da hemodiálise e da diálise peritoneal, dois processos artificiais de purificação ou desintoxicação do organismo. A *ultrafiltração* é outro processo de separação, especificamente, de substâncias ou partículas coloidais, pelo uso de membranas com tamanho de poro adequado, e que exige o emprego de pressão. A sua aplicação é vista na separação de proteínas, enzimas e de biopolímeros e, de uma forma mais grossei-

[8] Considerando uma série de deslocamentos elementares, esta média seria dada pela soma dos quadrados dos deslocamentos, dividido pelo número de deslocamentos.

ra, em processos de filtração com membranas de 0,1 μm, capazes de remover microrganismos de soluções injetáveis, meios de cultura fluidos ou de bebidas. Na ultrafiltração, assim como na osmose reversa, ocorre a passagem apenas de solvente, enquanto que nos processos de difusão propriamente ditos e de diálise ocorre a passagem simultânea de moléculas de soluto e de solvente.

OUTROS TIPOS DE TRANSPORTE

A difusão não é o único tipo possível de transporte. De fato, em sistemas biológicos, freqüentemente se encontram tipos de transporte mediados por proteínas, ocorrendo principalmente através das membranas. Podemos classificar o transporte de massa como transporte simples (isto é, a própria difusão) e transporte facilitado (ou mediado), que pode ser passivo (a favor de um gradiente de concentração) ou ativo (contra um gradiente de concentração). Neste último caso, a variação de energia livre de Gibbs relacionada ao processo de transferência de massa é positiva e é necessária a existência de um processo com ΔG negativo (com consumo de energia, por exemplo, a hidrólise do ATP) que, acoplado com a transferência, deixe o ΔG global negativo.

O processo de difusão também pode ser analisado de um ponto de vista termodinâmico: a variação de energia livre envolvida na transferência de 1 mol de moléculas de uma região onde sua concentração é c_1 para uma região onde sua concentração é c_2 é dada por:

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \qquad (8.9).$$

SEDIMENTAÇÃO

A força da gravidade *(F),* atuando sobre uma partícula com massa *(m),* pode ser expressa como:

$$F = m\,g \qquad (8.10),$$

onde g representa a constante de aceleração gravitacional

Esta força normalmente não é suficiente para a sedimentação espontânea de partículas sólidas pequenas formadas em solução, sendo em muitos casos necessário o uso de uma centrífuga, na qual se estabelece uma aceleração em decorrência do movimento rotatório que depende da velocidade angular ω do elemento rotor e da distância em relação ao centro r:

$$F = m\,\omega^2\,r \qquad (8.11).$$

É possível mostrar que esta força pode ser milhares a milhões de vezes maior que a da gravidade. A velocidade de sedimentação depende da massa da partícula *(m),* do volume específico $\overline{V}$ (e, portanto, da densidade) da substância a ser centrifugada, da densidade do meio *(ρ),* da velocidade angular (ω) e da fricção *(f):*

$$v = \frac{m(1-\overline{V}\rho)\omega^2 r}{f} \qquad (8.12).$$

Tanto a velocidade de sedimentação quanto a angular da centrífuga podem ser usualmente combinadas no chamado coeficiente de sedimentação *s*,

$$s = \frac{v}{\omega^2 r} \qquad (8.13),$$

de modo que o conhecimento de *s* e a medição de *D*, por medidas de difusão, permitem o cálculo da massa molar. De fato, a substituição da fórmula recém-citada na equação da velocidade de sedimentação resulta em:

$$f = m\left(1 - \overline{V}\rho\right)\frac{1}{s} \qquad (8.14).$$

Substituindo a relação entre o coeficiente de fricção e o de difusão dada pela equação de Einstein-Sutherland, teremos

$$\frac{k_B T}{D} = m\left(1 - \overline{V}\rho\right)\frac{1}{s} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{RT}{D} = \overline{M}\left(1 - \overline{V}\rho\right)\frac{1}{s}$$

ou seja:

$$\overline{M} = \frac{RT}{D(1 - \overline{V}\rho)} s \qquad (8.15).$$

DISSOLUÇÃO

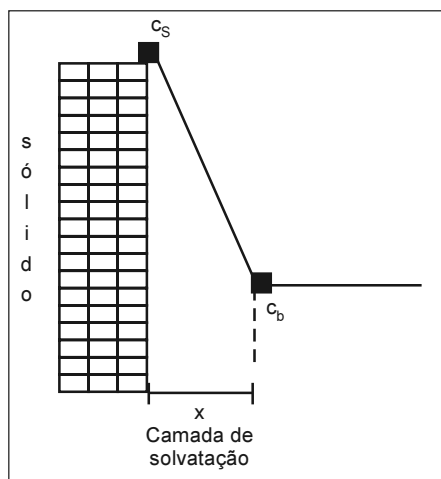



Figura 8.6 Dissolução e equação de Noyes-Whitney.

O fenômeno da dissolução, em função do tempo, pode ser visto como um fenômeno de difusão, semelhante ao representado na Figura 8.6, no qual as moléculas ou íons difundem a partir da superfície do sólido. Este processo gera um gradiente de concentração, no qual a concentração sobre a superfície corresponde à concentração de saturação (c_s). No limite externo da camada de solvatação, cuja espessura *(x)* é característica de cada sistema soluto-solvente, a concentração torna-se constante (c_b = *bulk solution*). Essa relação, denominada *lei de Noyes-Whitney* (1897), permite estimar a velocidade com que uma substância dissolve, assumindo condições estacionárias ou de mínima perturbação do ambiente líquido que rodeia a partícula sólida.

A equação de Noyes-Whitney deriva da primeira lei de Fick, na qual a velocidade de dissolução de uma substância sólida em um solvente líquido é dada pela equação:

$$v_d = -k\,A\,(c_s - c) \qquad (8.16),$$

onde v_d é a velocidade de dissolução, que expressa a variação de massa dissolvida (g) em função do tempo (h, min, s); *k* é a constante (intrínseca) de dissolução, que é igual a *D / x; A* é a superfície de contato (cm^2 ou m^2); c_s é a solubilidade, que equivale à concentração de saturação do soluto no solvente específico, *c* = concentração do soluto em solução, após um tempo t específico.

Quando o valor da quantidade dissolvida, expressa como concentração *c*, corresponde a, no máximo, 10 % do valor de c_s, é possível trabalhar considerando (c_s – *c)* como praticamente igual a c_s. Se este pressuposto é aceito, costuma-se dizer que trabalhamos em *condições sink*. Isto significa que A, a concentração média em solução, é desprezível quando comparada à concentração de saturação, como se a concentração fosse zero, ou seja, como se a solução atuasse como um "sumidouro" – *sink* – de matéria. Neste caso, teremos:

$$v_d = -k\,A\,(c_s - c) \approx -k\,A\,c_s \qquad (8.17).$$

A partir disso, depreende-se a existência de quatro possibilidades experimentais diferentes, a saber:

a) situações nas quais prevalecem condições *sink;*

b) situações nas quais não prevalecem condições *sink*;

c) situações nas quais a superfície do soluto é mantida constante;

d) situações nas quais a superfície do soluto diminui à medida que o soluto se dissolve.

Estas quatro condições serão ilustradas, na seqüência, através de exemplos.

EXEMPLO 8.3

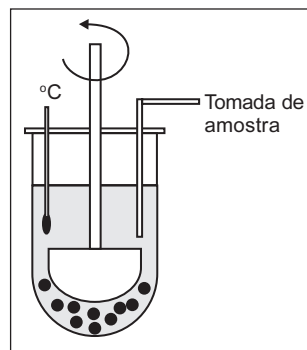
Considere-se uma amostra de 1 g de uma substância em pó, colocada em um sistema como o descrito ao lado. Sabendo que a superfície desse pó é igual a 1800 cm^2, que a constante de dissolução *k* é 0,0018 $cm \cdot s^{-1}$ e que a concentração de saturação c_s é 82 $mg \cdot mL^{-1}$, calcular a velocidade de dissolução.

Resposta: Partindo do pressuposto de que trabalhamos em condições *sink*, o volume é de 1 L de água, a pressão e a temperatura constantes, teremos que,

a) $v_d = k\,A\,Cs$ = 0,0018 cm s^{-1} × 1800 cm^2 × 82 mg . mL^{-1} = 267,2 mg . s^{-1}

Se agora, por exemplo, considerarmos um tempo de dissolução de 60 segundos e apenas meio litro de água, o cálculo correspondente será:

$$276{,}2\ mg.s^{-1} \times 60\ s \times \frac{1}{500\ mL} = 32{,}1\ mg.mL^{-1}$$

Observe-se que, transcorridos 60 segundos, a condição *sink* deixou de ser cumprida, pois a quantidade dissolvida representa aproximadamente 39% do valor de c_s. Uma outra forma de cálculo deverá ser utilizada.

Para condições não-*sink*, a equação de cálculo correspondente é:

$$\log(c_s - c) = \log c_s - [k\,A\,/\,(2{,}3\,V)]\,t \qquad (8.18),$$

onde, *V* = volume; *t* = tempo.

EXEMPLO 8.4

Utilizando um aparelho de dissolução de Wood[9], como o representado na figura à direita, foi possível obter os seguintes dados para o fenobarbital. Considerando as seguintes condições experimentais, calcular o valor de k. Volume = 1, superfície de disco = 1,15 cm^2; Cs = 1 mg/mL.

tempo (min)	C (mg / mL)	log (Cs – C)
10	0,023	–0,0101
20	0,045	–0,0200
30	0,067	–0,0301
40	0,093	–0,424
50	0,114	–0,0526
60	0,135	–0,0630

No tempo 20 min (1200 s), quando $\log(c_s - c) = -0{,}020$, se substituimos os termos, obteremos,

$$\log(c_s - c) = \log c_s - [k\,A\,/\,(2{,}3\,V)]\,t$$

$$-0{,}02 = 0 - \frac{1{,}15 \times k}{2{,}3 \times 1000} \times 1200\ \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}$$

Ou seja, $k = -\,0{,}033$ cm · s^{-1}.

Observe-se, outrossim, que a Equação 8.18 descreve uma reta do tipo $y = a + bx$, onde $y = \log(c_s - c)$; $x = t$; a (interseção ou coeficiente linear) = $\log c_s$; b (inclinação ou coeficiente angular) =– $[k\,A\,/\,(2{,}3\,V)]$. Logo, a inclinação, para qualquer par de pontos x_0y_0 e x_iy_i, será igual a:

$$b = -\,(k \times 1{,}15\ \text{cm}^2)\,/\,(2{,}3 \times 1000\ \text{cm}^3) =$$

Ou seja, a repetição do cálculo para qualquer par de valores $\log(c_s - c)$ e tempo levará a resultados muito próximos de $k = -\,0{,}033$ cm · s^{-1}.[10]

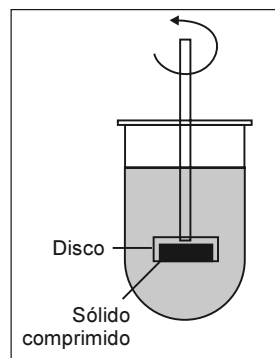
Conhecendo o valor de $\boldsymbol{k}$, é possível interpolar, teoricamente, resultados para qualquer tempo de leitura experimental. Assim, para o exemplo anterior, após 3 horas (10800 s), a quantidade dissolvida será:

$$\log(c_s - c) = \log c_s - [k\,A\,/\,(2{,}3\,V)]\,t$$

$$\log(cs - c) = 0 - [0{,}033 \times 1{,}15\,/\,(2{,}3 \times 1000)] \times 10800\ (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$$

$$\log(1 - c) = -0{,}1782$$

$$1 - c = 0{,}6634$$

$$c = 0{,}336\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Uma situação realmente diferente ocorre quando a superfície de contato não é constante durante o experimento. Nesses casos, duas formas de cálculo podem ser utilizadas:

[9] O disco de Wood é um dispositivo cilíndrico e achatado que permite compactar a substância em pó no seu interior. Dessa forma, a superfície de contato, à medida que a substância se dissolve, permanece virtualmente a mesma.

[10] Normalmente, a equação da reta é calculada pelo método dos quadrados mínimos, com ajuda de uma calculadora ou *sofware* adequados.

a) Considerando o diâmetro médio das partículas (condições *sink*);

$$d = d_o - (2\ k\ c_s / \rho)\ t \qquad (8.19),$$

onde: d é o diâmetro médio das partículas no tempo t, d_o é o diâmetro médio das partículas no tempo zero; k é a constante de dissolução e ρ é a densidade do sólido.

Para fazer uso desta forma de cálculo é necessário, porém, o conhecimento do diâmetro médio após um determinado tempo, o que compromete o seu uso para fins práticos.

b) Considerando a *lei cúbica de Hixson e Crowell* (em condições *sink*);

$$m_o^{1/3} - m^{1/3} = K_{HC}\ t \qquad (8.20),$$

onde: m_o representa **a** massa inicial de soluto no tempo zero, m a massa de soluto – ainda sem dissolver – no tempo t, e, K_{HC} a *constante de Hixson-Crowell* (unidades $g^{1/3}$/min). Esta forma de cálculo apresenta a vantagem de conhecer, mediante um cálculo simples, a quantidade de soluto não-dissolvida e, por isso mesmo, encontra grande aplicabilidade, por exemplo, no estabelecimento de perfis de dissolução de cápsulas e comprimidos.

c) Caso o diâmetro inicial e a densidade do soluto sejam conhecidos, o que é factível, a seguinte forma de cálculo pode ser utilizada:

$$K_{HC} = m_o^{1/3}\ 2\ k\ Cs / (\rho\ d_o) \qquad (8.21).$$

EXEMPLO 8.5

Os dados experimentais de um ensaio de dissolução com clortiazida estão representados na tabela a seguir (colunas 1 e 2). Sabendo que o volume é de 1 L e a massa inicial de substância (m_o = 3,15 g), calcular o valor da constante de Hixson-Crowell.

Tempo (min)	Massa dissolvida *(m)* em gramas	Massa não-dissolvida (g)	$m_o^{(1/3)} - m^{(1/3)}$ (coluna 4)	K_{HC} ($g^{1/3}$ min^{-1}) = (coluna 4 / tempo)
1	0,057	3,093	0,008896	
2	0,114	3,036	0,017902	
3	0,169	2,981	0,026699	
4	0,224	2,926	0,035605	
5	0,277	2,873	0,044294	
6	0,332	2,818	0,053424	0,0089
7	0,383	2,767	0,061997	
8	0,437	2,713	0,071189	
9	0,488	2,662	0,079984	
10	0,54	2,61	0,089068	
11	0,59	2,56	0,097916	
12	0,64	2,51	0,106881	

Resposta: O primeiro passo é calcular a massa de substância ainda não-dissolvida (coluna 3). Depois, calcula-se o termo $m_o^{(1/3)} - m^{(1/3)}$ (coluna 4) e, finalmente, dividem-se os valores desta coluna pelo tempo respectivo.

Na prática, se o perfil de dissolução é explicado pela equação de *Hixson-Crowell*, o valor calculado para K_{HC} deverá muito próximo para todos os valores de tempo. Observe-se, novamente que a equação $m^{(1/3)} = m_o^{(1/3)} + K_{HC}\ t$, representa uma reta ($y = a + bx$). K_{HC} corresponde ao coeficiente angular e, portanto, deverá ser constante.

EM DETALHE

A expressão matemática da equação de Noyes-Whitney é

$$\frac{dm}{dt} = -kA(c_s - c) \Rightarrow V\frac{dc}{dt} = -kA(c_s - c)$$

Nas condições *sink*, teremos que C << C_s, de modo que

$$\frac{dc}{dt} = -k\frac{A}{V}c_s \Rightarrow c = c_0 - k\frac{A}{V}c_s\Delta t$$

Este resultado, às vezes, é expresso como:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -k\frac{A}{V}c_s \Rightarrow \frac{\Delta m}{\Delta t} = -kAc_s$$

Quando, porém, prevalecerem condições não-*sink*, é impossível desprezar C frente a C_s, de modo que

$$V\frac{dc}{dt} = -kA(c_s - c) \Rightarrow \frac{dc}{(c_s - c)} = -k\frac{A}{V}dt$$

A integração dessa expressão resulta em:

$$\ln\frac{c_s - c}{c_s} = -k\frac{A}{V}t$$

que é precisamente a mesma equação vista anteriormente, desde que expressemos em função dos logaritmos decimais em vez dos logaritmos naturais.

REOLOGIA

Introdução

O termo *reologia* (do grego *rheo* = fluxo, *logos* = ciência) foi introduzido no século passado por Bingham e Crawford para identificar a parte da físico-química que trata da deformação dos sistemas líquidos, sólidos e semi-sólidos. No âmbito das ciências biológicas e farmacêuticas, o estudo da reologia é indispensável para o entendimento de diferentes fenômenos, muitos deles essenciais à vida, eficácia dos medicamentos e dos processos tecnológicos. A reologia abrange diferentes propriedades associadas à deformação da matéria, entre as quais: *extrussibilidade, compressibilidade, ductibilidade, espalhabilidade, elasticidade, fluidez* e *viscosidade* [11].

Em nosso dia-a-dia, entramos em contato com essas propriedades, sem muitas vezes nos darmos conta disso. Por exemplo, quando vertemos o frasco que contém o xarope (viscosidade/fluidez), ao forçarmos a saída do creme dental (extrussibilidade), quando retiramos o creme contido dentro de um pote (ductibilidade), e assim

[11] E*xtrussibilidade*, que corresponde ao processo de forçar uma massa semi-sólida através de um septo furado ou de um orifício; *compressibilidade*, que é um termo bastante usual na tecnologia de obtenção de comprimidos a partir de pós ou granulados; *ductibilidade*, propriedade esta associada à formação de fios quando sistemas semi-sólidos são espichados, como é o caso da vaselina sólida; *espalhabilidade*, quando um corpo semi-sólido ou líquido espalha-se, sob aplicação de uma força, sobre uma superfície sólida; *elasticidade*, fenômeno de deformação associado a fibras e a filmes poliméricos, geralmente no *estado de borracha*, abaixo da denominada temperatura de transição vítrea; *fluidez* e *viscosidade*, propriedades essas que constituem o tema principal deste capítulo.

por diante. Conhecer e controlar essas propriedades é importante na indústria de cosméticos, alimentos e farmacêutica, não só como critério de qualidade técnica, mas, também, como uma necessidade de preencher parâmetros de aceitabilidade, muitas vezes subjetivos, por parte do cliente ou do paciente. É o caso da *viscosidade* (medida da resistência ao fluxo de sistemas líquidos e semi-sólidos), cuja aplicação a encontramos na formulação, preparação e *marketing* de emulsões, cremes, géis, soluções, etc. Além da aceitabilidade, as características reológicas de um produto estão associadas a aspectos de absorção e biodisponibilidade de um fármaco, bem como à escolha correta dos equipamentos a serem usados na sua produção. De acordo com os tipos de fluxo e deformação, os sistemas são classificados como *newtonianos* e *não-newtonianos*[12].

Sistemas newtonianos

Quando uma força externa atua sobre a superfície de um corpo ou sistema líquido, sólido ou semi-sólido, ocorre uma deformação do mesmo, que pode ser facilmente apreciada a olho nu, ou, entre muitos casos, passar imperceptível aos nossos sentidos. Em todo caso, a deformação observada corresponde a um deslocamento ou *fluxo* da massa do sistema. Para fins didáticos, esse conceito pode ser exemplificado pelo ato de espalhar um baralho de cartas sobre a superfície de uma mesa. Perante o efeito de uma força – neste caso, tangencial – as cartas, que aqui equivalem a sucessivas camadas moleculares paralelas, sofrem um deslocamento. Contudo, pode-se ver que a carta superior sofre o maior deslocamento, enquanto que a carta mais inferior de todas permanece fixa na superfície da mesa (Figura 8.7). Ou seja, estamos perante um gradiente de deslocamento denominado *gradiente de cisalhamento D*[13], que corresponde à variação da velocidade de deslocamento (v) em função da altura da camada molecular (r). Podemos expressar essa relação como

$$D = \frac{dv}{dr} \qquad (8.22).$$

A força F aplicada por unidade de área A, necessária para iniciar o fluxo de uma camada molecular sobre a outra, é chamada *força de cisalhamento* ou *tensão de empuxo* (τ). Nos chamados *fluidos newtonianos*, a magnitude do gradiente de cisalhamento é proporcional à tensão de empuxo aplicada. Assim, se

$$\frac{dv}{dr} = D \quad \text{e} \quad \frac{F}{A} = \tau; \quad \text{temos} \quad D \propto \tau \qquad (8.23).$$

Introduzindo uma constante de proporcionalidade *(η)*, podemos expressar essa relação, denominada *equação de fluxo de Newton*, como:

$$\tau = \eta\, D \qquad (8.24),$$

logo

$$\eta = \frac{\tau}{D} \qquad (8.25),$$

onde, η é *o coeficiente de viscosidade* ou, simplesmente, *viscosidade*.

[12] Ambos os termos derivam do fato de Issac Newton ter sido um dos pioneiros no estudo da deformação dos corpos, quando aplicada uma força externa ao sistema.
[13] A utilização do símbolo D nesta seção não deve ser confundida com o coeficiente de difusão.

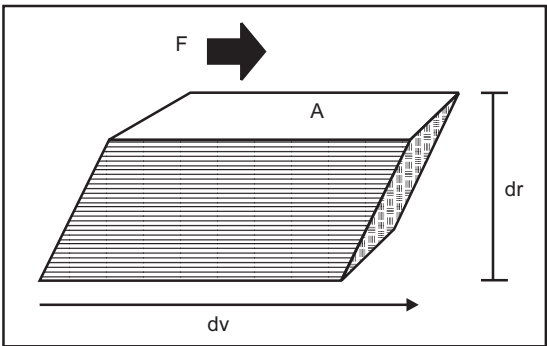



Figura 8.7 Representação esquemática do fluxo da matéria sob ação de uma força tangencial.

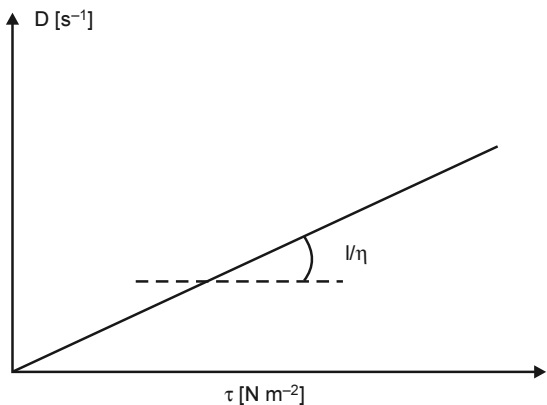



Figura 8.8 Reograma de um sistema newtoniano, mostrando a relação linear entre a tensão de empuxo (τ) e o gradiente de cisalhamento (D).

A representação gráfica da relação entre tensão de empuxo τ e o gradiente de cisalhamento *D,* denominada *reograma*, gera uma reta que passa pela origem e cuja inclinação corresponde ao inverso de η (Figura 8.8). O valor inverso de η é denominado *fluidez* (ϕ).

A unidade de viscosidade é o *poise,* definido como a força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de 1 cm · s^{-1} entre dois planos moleculares paralelos, de 1 cm^2 de área, separados por uma distância de 1 cm. Na prática, é bastante comum o uso da unidade *centipoise* cp (1cp = 0,01 poise)[14]. Alguns exemplos de viscosidade de líquidos estão contidos na Tabela 8.1.

TABELA 8.1 Viscosidade de alguns líquidos com comportamento newtoniano, em 20 ºC

Líquido	Viscosidade (cp)
óleo de rícino	1000
clorofórmio	0,563
álcool etílico	1,19
glicerina	400
óleo de oliva	100
água	1,0019

Em países anglo-saxônicos, é freqüente expressar o uso da *viscosidade cinemática* ($\eta_{cinem.}$), que resulta do quociente da viscosidade pela densidade (ρ):

$$\eta_{cinem.} = \frac{\eta}{\rho} \qquad (8.26).$$

A unidade para a viscosidade cinemática é o *stoke* (*s*), sendo comum o uso do *centistoke* (*cs*).

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE

Quando um corpo líquido ou sólido é aquecido, sua viscosidade diminui, enquanto que a fluidez aumenta. Esta relação é dada por meio de uma equação empírica, análoga à equação de Arrhenius da cinética química.

[14] No sistema internacional, a unidade é o pascal segundo (Pa s). Para conversão de unidades, 100 cp = 1 poise = 10^{-1} Pa · s = 100 mPa · s.

$$\eta = A\, e^{Ev/RT} \qquad (8.27),$$

onde: A é uma constante dependente da massa molecular e do volume molar do líquido; E_v é a energia de ativação requerida para iniciar o fluxo entre camadas moleculares.

Nesse sentido, é bom frisar que, para uma dada temperatura, a viscosidade de sistemas newtonianos constitui uma constante físico-química, característica de cada substância. Assim, da mesma forma que o etanol, por exemplo, tem ponto de ebulição, tensão superficial, índice de refração definidos, também tem uma viscosidade definida. O mesmo não acontece com aqueles sistemas chamados de *não-newtonianos*, como veremos logo a seguir.

Sistemas não-newtonianos

A viscosidade em sistemas não-newtonianos não é constante e depende, além da temperatura, de diversos fatores como: forma de preparação, manuseio e tempo de repouso, entre outros. Sistemas não-newtonianos são aqueles cujo comportamento não é descrito pela equação de fluxo de Newton. Incluem-se, neste caso, dispersões heterogêneas, sólidas e líquidas, tais como dispersões coloidais, emulsões, suspensões líquidas, assim como produtos farmacêuticos, como pomadas e ungüentos. Ao contrário dos sistemas newtonianos, nos quais a viscosidade corresponde a um valor inequívoco, em sistemas não-newtonianos o mais correto é falar em *caracterização reológica*, embora a viscosidade possa ser determinada mediante diversos procedimentos, alguns deles empíricos. Segundo suas características de deformação perante uma força de empuxo, sistemas não-newtonianos são classificados em três grupos: *pseudoplásticos*; *plásticos* e *dilatantes* (Figura 8.9)

Comportamento pseudoplástico

De modo análogo aos sistemas newtonianos, os sistemas com comportamento pseudoplástico mostram um reograma, onde a curva tem como origem o zero (Figura

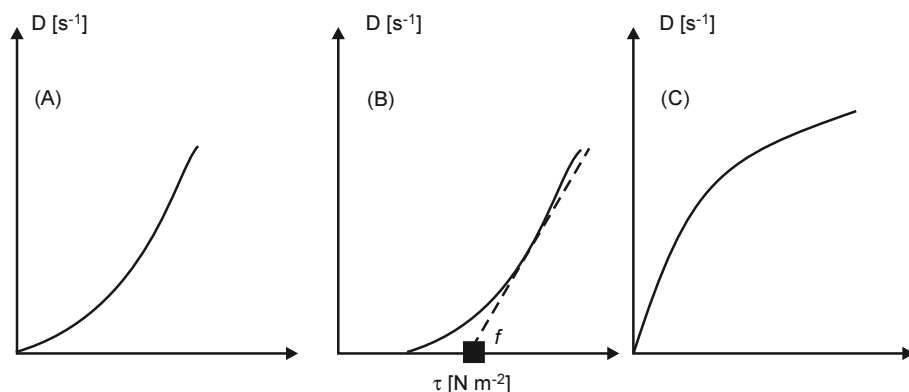



Figura 8.9 Reogramas representativos de comportamentos não-newtonianos. (A) pseudoplástico, (B) plástico e (C) dilatante.

8.9, A). Perante a menor tensão de empuxo possível, ocorrerá um deslocamento das camadas moleculares. Porém, a relação entre força de empuxo *(τ)* e gradiente de cisalhamento *(D)* é praticamente não-linear em qualquer parte da curva. Conseqüentemente, a viscosidade de materiais pseudoplásticos é, na realidade, uma variável em todo o âmbito da força de cisalhamento aplicada (viscosidade diminui com o aumento do cisalhamento). Este tipo de comportamento é fácil de ser encontrado em dispersões de colóides hidrofílicos no estado de sol, como metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, alginatos, ácido poliacrílico, bem como em gomas naturais (arábica e adraganto) e mucilagens. Considerando aspectos de estrutura molecular, observa-se que a maioria das substâncias geradoras de sistemas pseudoplásticos é composta por cadeias poliméricas lineares, que, quando hidratadas ou solvatadas, tendem a estruturar-se de acordo com o sentido da força de cisalhamento aplicada. No reograma de um sistema pseudoplástico, isto se manifesta como uma diminuição da viscosidade, à medida que aumenta a força ou a tensão de cisalhamento.

A viscosidade é uma variável ao longo da tensão de cisalhamento aplicada no sistema. Contudo, para fins práticos, existem dois métodos para poder comparar comportamentos pseudoplásticos. O primeiro baseia-se na comparação da inclinação correspondente a uma reta tangencial à curva de viscosidade e o segundo, mais aceito, é calcular a *viscosidade aparente (η')* mediante a equação

$$\tau^N = \eta' D \qquad (8.28),$$

onde, N é uma constante específica, que se afasta de 1 à medida que o fluxo torna-se não-newtoniano. À medida que N tende à unidade, o comportamento pseudoplástico aproxima-se cada vez mais de um comportamento newtoniano. Se escrita na forma logarítmica, é fácil perceber que a relação é linearizada (Equação 8.29).

$$\log D = N \log \tau - \log \eta' (8.29).$$

Sendo uma função linear, o valor de N é dado pelo coeficiente angular (inclinação), enquanto que a viscosidade aparente η' é dada pelo coeficiente linear (interseção).

Comportamento plástico

O reograma B, da Figura 8.9, representa o comportamento plástico[15]. A característica principal do comportamento plástico é a existência de uma força prévia, necessária para iniciar o processo deslocamento das camadas moleculares, sendo calculada mediante extrapolação da linha tangente à região linear da curva. Essa força determina o ponto de cedência *(f)*, acima do qual, geralmente, sistemas plásticos passam a ter um comportamento linear ou quase-linear. Abaixo do ponto de cedência, o sistema apresenta um comportamento elástico, reversível, o qual, se mantidas as condições experimentais constantes, é bastante reprodutível. A inclinação da reta é chamada de *mobilidade do sistema* e seu valor inverso é a denominada *viscosidade plástica (U)*

[15] De uma forma mais específica, os materiais ou corpos com comportamento plástico são classificados em corpos de Bingham e de Casson.

$$U = \frac{(\tau - f)}{D} \quad (8.30).$$

Alguns géis, ungüentos e cremes concentrados, bem como suspensões concentradas e floculadas (veja o Capítulo 10), como o leite de magnésia, constituem um bom exemplo de comportamento plástico. No caso específico das suspensões, a magnitude do ponto de cisalhamento está diretamente relacionado com o grau de floculação do sistema.

Comportamento dilatante

Ao contrário do comportamento pseudoplástico, os sistemas que apresentam comportamento dilatante caracterizam-se pelo aumento da viscosidade, quando a tensão de empuxo é aumentada (Figura 8.9, C). Este comportamento é típico de pastas e de certas suspensões e ungüentos contendo um elevado percentual de sólidos insolúveis suspensos. Também é possível encontrar este comportamento na areia da praia, onde quanto maior o trabalho de tração aplicado, maior é a resistência ao deslocamento (deformação), devido à separação parcial das fases líquida e sólida, que, em casos extremos, provoca uma quase solidificação do sistema. Além desse comportamento ser inverso aos vistos anteriormente, os sistemas dilatantes sofrem um aumento de volume, o que explica o uso do termo.

A viscosidade de sistemas dilatantes comporta-se como uma variável em toda a extensão da força de empuxo aplicada. Uma forma de quantificar a mesma é análoga à adotada para sistemas pseudoplásticos, que nos leva a calcular a chamada *viscosidade aparente* ($\eta_{dil.}$)

$$\tau^N = \eta_{dil}\, D \qquad (8.31).$$

Igualmente, valores de N próximos da unidade indicam um comportamento quase newtoniano. Pelo contrário, valores cada vez maiores indicam que um comportamento dilatante é cada vez mais acentuado. A aplicação de logaritmos à equação anterior, leva-nos a uma representação linear, cuja análise e interpretação é similar àquela realizada para com sistemas pseudoplásticos.

Métodos de medição da viscosidade

Segundo o princípio de medição, é possível distinguir entre três tipos de viscosímetros diferentes, a saber:

a) tipo Ostwald;
b) de esferas ou de Höppler;
c) rotatórios ou reômetros.

Viscosímetro de Ostwald[16]

O princípio de medição deste tipo deriva-se da Lei de Hagen-Poiseuille, a qual relaciona o tempo de escoamento de corpo líquido através de um orifício capilar (Figura 8.10). Pela equação de *Hagen-Poiseuille*,

[16] Embora a teoria seja descrita sobre o viscosímetro de Ostwald, aplica-se de igual forma para outras variações do mesmo, como é o caso dos viscosímetros de Ubbelohde e de Cannon-Fenske.

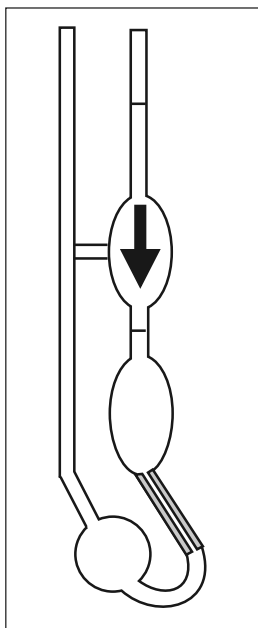



Figura 8.10 Viscosímetro de Otwald.

$$\frac{V}{t} = \frac{P \pi r^4}{8 \eta L} \qquad (8.32)$$

sendo *V* o volume de líquido escoado; *t* o tempo de escoamento; p a pressão exercida pela coluna de líquido; *r* o raio do capilar e *L* o seu comprimento, é possível isolar η, de modo que

$$\eta = \frac{P \pi r^4 t}{8\ V\ L} \qquad (8.33).$$

Uma vez que a pressão *(P)* exercida pela coluna de líquido corresponde a:

$$P = h\ \rho\ g \qquad (8.34),$$

onde *h* é a altura da coluna de líquido, ρ a densidade do líquido e *g* a constante de aceleração gravitacional.

Para um líquido de densidade conhecida e para as características de construção do aparelho, as variáveis *P* e *r*, bem como π e o valor 8 podem ser expressos por meio de uma constante específica *k*. Uma vez que o volume de líquido escoado é conhecido, é possível determinar a viscosidade, o que nos leva a:

$$\eta = \mathrm{k}\rho t \ \Rightarrow\ \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \qquad (8.35).$$

Viscosímetro de Höppler

Este tipo de viscosímetro, também conhecido como viscosímetro de esferas ou de queda de esfera, baseia-se na ação simultânea de duas forças opostas: a resistência (*R*) do meio fluido à queda da esfera e a força (*F*) da gravidade exercida sobre ela (Figura 8.11):

$$R = 6 \pi\ r\ \eta\ v \qquad (8.36).$$

$$F = \frac{4}{3}\ \pi\ r^3\ (\rho_{esfera} - \rho_{liquido})\ g \qquad (8.37),$$

onde *r* é o raio da esfera; η a viscosidade do líquido; v a velocidade de queda da esfera; ρ_{esfera} a densidade da esfera; $\rho_{\text{líquido}}$ a densidade do meio líquido e *g* a aceleração gravitacional.

No momento do equilíbrio entre as duas forças, teremos

$$6 \pi\ r\ \eta\ v = \frac{4}{3}\ \pi\ r^3\ (\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{líquido}})\ g \qquad (8.38).$$

Isolando a viscosidade, essa equação transforma-se em:

Figura 8.11 Viscosímetro de queda de esferas de Höppler.

$$\eta = \frac{4 \pi\ r^3\ (\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{líquido}})\ g}{18 \pi\ r\ v} \qquad (8.39).$$

e, finalmente,

$$\eta = \frac{2\ r^2\ (\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{líquido}})\ g}{9\ v} \qquad (8.40).$$

Sendo a velocidade da queda da esfera *(ν)* igual ao quociente da distância *(h)* pelo tempo *(t)*, conhecendo ambos valores chegamos à relação:

$$\eta = \frac{2\,\pi\, r^2\ (\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{líquido}})\ g\ t}{9\ \pi\ h} \Rightarrow \eta = k\ (\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{líquido}})\ t \qquad (8.41).$$

Viscosímetros rotatórios

O princípio de medição deste tipo de viscosímetro baseia-se na resistência ao fluxo observada quando um corpo rotatório, geralmente cilíndrico, gira imerso no líquido ou semi-sólido (Figura 8.12). Embora tenham sido projetados para trabalhar com sistemas não-newtonianos, os viscosímetros rotatórios, ou reômetros, podem também ser utilizados para determinar a viscosidade de sistemas newtonianos.

Figura 8.12 Viscosímetro rotatório ou reômetro.

A força ou tensão de cisalhamento é proporcional à velocidade angular do corpo rotatório, que, por sua vez, pode ser calculada pela equação:

$$\Omega = \frac{1}{\eta}\,\frac{T}{4\pi h}\left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_a^2}\right) \qquad (8.42),$$

onde

Ω é a velocidade angular (radianos s^{-1}); *T* o torque (N · m); *h* a espessura da camada do material a ser medido; R_b o raio do cilindro externo e R_a o raio do cilindro interno.

Considerando as características constantes atreladas ao aparelho, como uma constante geral K_v, teremos que:

$$\eta = K_v\,\frac{T}{\Omega} \qquad (8.43).$$

Tixotropia e reopexia

Tixotropia é uma propriedade importante em formas farmacêuticas líquidas e semi-sólidas que permite obter um medicamento mais consistente quando em repouso, mas de elevada fluidez quando agitado pelo paciente. As suspensões floculadas são um bom exemplo de sistema tixotrópico: se deixadas em repouso, aumentam a sua consistência e diminuem a velocidade de sedimentação da fase sólida (substância ativa). Se agitadas, a fluidez aumenta, facilitando a retirada da dose exata e a passagem através do orifício do frasco ou da seringa.

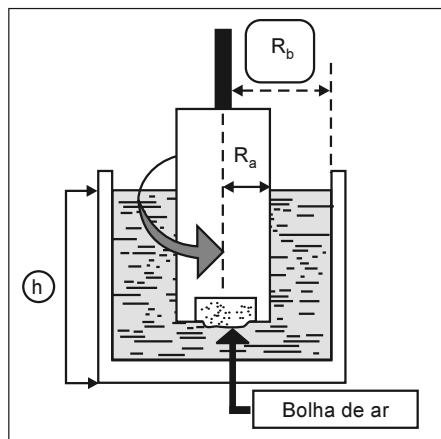



Figura 8.13 Reograma de uma substância plástica, com variação da viscosidade em função da tensão de cisalhamento (tensão crescente, curva de ida) e (tensão decrescente, curva de volta).

Uma das características dos comportamentos não-newtonianos, como já foi dito, é o fato de a viscosidade ser uma variável, que vai adquirindo valores diferentes segundo a intensidade e o tempo durante o qual uma tensão de cisalhamento é aplicada. Quando tratamos com sistemas newtonianos, a viscosidade depende da temperatura, mas não do manuseio ou durante quanto tempo a tensão de empuxo foi aplicada.

Quando estudados em um viscosímetro rotatório, os sistemas não-newtonianos apresentam, para cada velocidade angular do corpo rotatório (tensão de empuxo), diferentes gradientes de cisalhamento e, conseqüentemente, viscosidades distintas. A Figura 8.13 mostra um reograma típico de um comportamento plástico. No mesmo reograma, também está descrito o comportamento observado, quando a velocidade de giro é aumentada gradativamente até um determinado limite e, logo a seguir, diminuída ao seu valor original.

Em sistemas newtonianos, as curvas de ida e de volta são retas e *sempre* se sobrepõem perfeitamente. Quando as curvas não se sobrepõem, e a curva de volta ocorre em um plano superior à de ida, temos o fenômeno denominado *tixotropia,* o qual está associado a uma recuperação lenta da consistência do material, perdida pelo cisalhamento, desenhando uma curva denominada *curva de histerese*. Quando a curva descendente (de volta) passa abaixo do plano da curva ascendente (de ida), o fenômeno é chamado de *antitixotropia*.

Comportamentos tixotrópicos e antitixotrópicos são encontrados, principalmente, em sistemas plásticos e indicam um fenômeno de estruturação tridimensional da matriz, decorrente da assimetria das partículas e moléculas, assim como de diversos efeitos de interação. Sob efeito do cisalhamento, essa estrutura se desfaz e, no caso de diversos géis, o sistema sofre uma *fluidização* (transformação reversível de gel para sol). Se o cisalhamento é eliminado e o sistema deixado em repouso, observar-se-á uma tendência ao restabelecimento da estrutura original, que pode ser rápido ou lento. A medida desta recuperação é dada pela área sob a curva de histerese. Quanto maior for essa área, maior a tixotropia do sistema.[17]

Figura 8.14 Reograma de um comportamento dilatante, com reopexia.

Reopexia identifica um comportamento que é exatamente o oposto daquele descrito para sistemas tixotrópicos (Figura 8.14). Este tipo de siste-

[17] Uma abordagem mais aprofundada da tixotropia e dos métodos de quantificação da mesma pode ser encontrada em A. Martin e col. *Physical Pharmacy*, 1993; Radebaugh, G.W., Rheological and Mechanical Properties of Disperse Systems. In: Lieberman, H.A, Rieger, M.M. and Banker, G.S. Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems., 1996, Vol 1.

ma não deve ser confundido com a antitixotropia, embora, em ambos os casos, observa-se um aumento da consistência quando a tensão de cisalhamento é aumentada. Sistemas reopéxicos são observados em sistemas defloculados ou contendo um elevado percentual de sólidos dispersos, geralmente acima de 50%. Isto os diferencia dos sistemas antitixotrópicos, os quais possuem baixa concentração de sólidos (1 a 10 %) e, muitas vezes, são floculados. A reopexia é um fenômeno no qual um sólido forma um gel com mais facilidade quando é suavemente agitado ou cisalhado do que quando o material é deixado em repouso. Em um sistema reopéxico, portanto, o estado de *gel* é a forma de equilíbrio, enquanto que no antitixotrópico o estado de equilíbrio é o *sol.*

9

Fenômenos de interface

Na maior parte das aplicações da termodinâmica, enfocamos apenas sistemas de tamanho macroscópico. Quando, porém, as dimensões do sistema em estudo tornam-se pequenas, como no caso de gotículas, sistemas coloidais, emulsões, suspensões ou agregados, são necessárias considerações mais elaboradas a respeito do comportamento físico-químico de um sistema. A origem do comportamento diverso são as propriedades peculiares que as substâncias apresentam na superfície, ou seja, na interface com outro tipo de substância. Quanto menor a porção de matéria que constitui o sistema, tanto maior é o *peso relativo* da interface, como podemos facilmente nos convencer ao computarmos a área dividida pelo volume para cubos de diferente tamanho de aresta (Figura 9.1).

Um cubo de aresta 3 cm possui área 54 cm^2 e volume 27 cm^3, ou seja, a relação área/volume é 2,0 cm^{-1}. No caso do conjunto de cubos pequenos, com um terço da aresta original, a relação área/volume é 6,0 cm^{-1}, muito maior do que no primeiro caso. A subdivisão dos sistema aumenta, portanto, a fração de moléculas do sistema que se encontra na superfície. Isso, precisamente, é o que torna este aumento do peso relativo da superfície importante, uma vez que a própria origem de diversos efeitos de superfície estudados neste capítulo, também chamados de *fenômenos de superfície*,

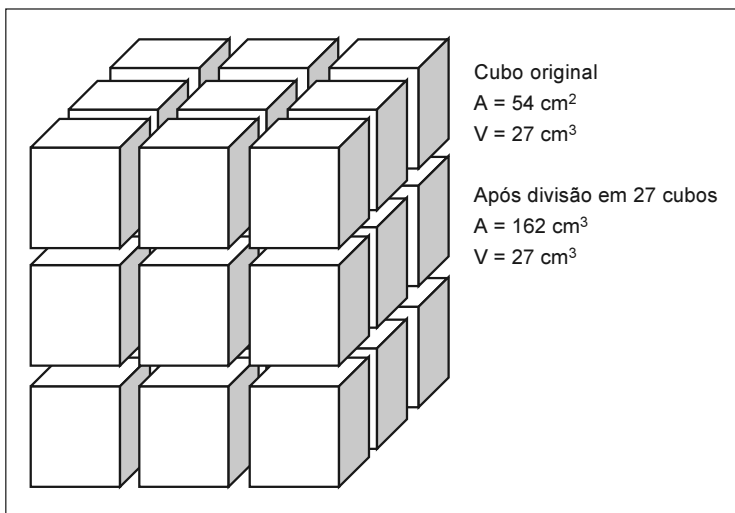



Figura 9.1 A relação entre área, volume e o peso relativo em fenômenos de interface.

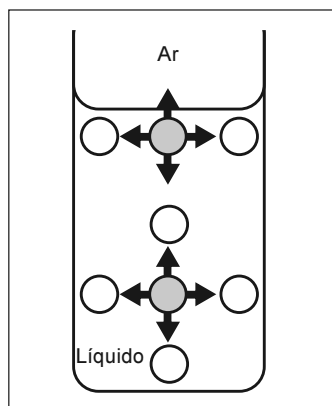



Figura 9.2 As interações das moléculas na superfície são diferentes das interações das moléculas no interior do líquido.

é inerente às forças diferenciadas a que estão submetidas as moléculas na superfície, como pode ser visto na Figura 9.2.

Se considerarmos um sistema constituído pelas moléculas de água contidas em um recipiente de vidro qualquer, é possível perceber que o meio no qual se encontra cada molécula de água é diferente. Assim, uma parte delas estará rodeada por todos os lados, por outras moléculas de água. Nesse caso, as forças de interação molecular são iguais em todas as direções e o efeito final resultante é nulo. Para as moléculas de água localizadas na superfície, em contato com o ar, isto é, na interface líquido-ar, a situação é diferente, uma vez que, dependendo da direção observada, as forças de interação não são iguais, havendo um predomínio das forças moleculares de coesão (água-água) sobre as de adesão (ar-água). Há, pois, uma força resultante dirigida para o interior do líquido, manifestando-se uma condição de desequilíbrio ou tensão. Isso faz com que o sistema procure o seu estado de menor tensão, o que resulta em uma tendência à contração da superfície, diminuindo ao máximo aquela de contato com o ar.

Uma descrição análoga pode ser feita em termos de energia. Devido às diferentes interações, a energia das moléculas na superfície é maior do que a das moléculas no interior do sistema. Logo, para se deslocar uma molécula do interior do líquido para a superfície, é necessário um gasto de energia. Isto implica que o processo de aumento de área superficial está associado a um aumento de energia livre sob condições de pressão e temperatura constantes[1], o que é termodinamicamente desfavorável. Com isso, *um sistema tenderá, portanto, a assumir espontaneamente uma forma na qual a sua superfície seja a menor possível.* Podemos encontrar várias demonstrações práticas deste fenômeno. Assim, uma gota de água assume uma forma esférica porque esta é precisamente a forma que, para um dado volume, oferece a menor área superficial possível. Quando misturamos um pouco de óleo vegetal em água e agitamos, observa-se que o óleo se dispersa, formando gotículas cujas dimensões são determinadas pela intensidade da agitação. Neste caso, a superfície de contato da fase oleosa foi aumentada por subdivisão forçada, foi requerida energia para tanto, e, conseqüentemente, houve aumento da energia livre também. Após agitação, quando o mesmo é deixado em repouso, ocorrerá inevitavelmente um processo de fusão das gotículas de óleo (*coalescência*), que visa a minimizar a área superficial total do sistema, retornando aos níveis energéticos de equilíbrio.

No âmbito farmacêutico, os fenômenos que ocorrem na interface de dois ou mais sistemas têm um papel importante, tanto na formulação e na preparação de um medicamento quanto para assegurar a atividade e a estabilidade do mesmo. Os principais fenômenos são: tensões interfacial e superficial – esta última uma forma específica da tensão interfacial, espalhabilidade, ângulo de contato, adsorção e quimissorção.

A compreensão de cada um desses fenômenos permite-nos explicar fatos tão diversos como, a imiscibilidade do óleo em água a natureza da espuma, a gota d'água

[1] O aumento de energia livre é, em condições isotérmicas e isobáricas reversíveis, igual ao trabalho útil de estiramento ou aumento de superfície, ou seja, $\Delta G_{T,P} = w'$.

ser maior que a de álcool a adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido, o derrame de petróleo sobre a água, as formas diferenciadas dos montículos de pó que se formam após escoamento livre desse, e assim por diante. Apesar dessa aparente complexidade, todos esses fenômenos, embora conhecidos por denominações diferentes, derivam de uma propriedade comum, a qual permite quantificá-los: a *energia livre de Gibbs de superfície*, relacionada à tensão superficial.

TENSÃO SUPERFICIAL

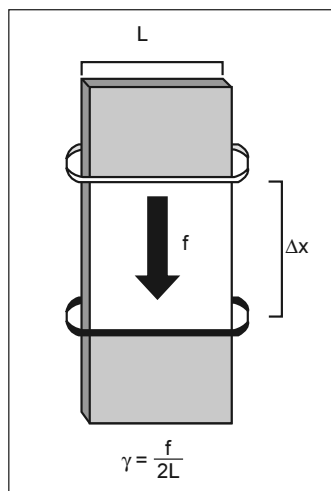



Figura 9.3 Definição da tensão superficial.

A medida quantitativa da tendência à redução de superfície é a *tensão superficial* ou *interfacial*. Para defini-la, podemos usar um dispositivo como o mostrado na Figura 9.3.

Um filme líquido aplicado sobre uma armação de arame é estirado de uma distância Δx, mediante o emprego de uma força f. O trabalho necessário para este estiramento é uma forma de *trabalho útil (w'),* uma vez que não implica uma expansão volumétrica (Equação 9.1):

$$w' = f\Delta x \qquad (9.1).$$

A variação de energia livre de Gibbs, neste caso, é igual ao trabalho útil realizado sobre o sistema. Por sua vez, o trabalho útil é proporcional à variação da área, sendo a constante de proporcionalidade denominada *tensão superficial (γ)*, grandeza esta que mede a resistência ao aumento da superfície. Em outras palavras, *a tensão superficial pode ser conceituada como o trabalho necessário para criar uma nova superfície de tamanho unitário, uma interface específica.*

Matematicamente, podemos expressar tais conceitos da seguinte forma,

$$w' = f\Delta x \qquad (9.2)$$

$$w' = \gamma\Delta A, \qquad (9.3)$$

Como o dispositivo da Figura 9.3 apresenta duas superfícies, o aumento da área será igual a:

$$\Delta A = 2\,L\,\Delta x,$$

Portanto, substituindo 2 L Dx na equação 9.3, e visto que $f = w' / Dx$, obteremos

$$w' = \gamma 2\,L\,\Delta x \quad \Rightarrow \quad f = 2\,L\,\gamma$$

ou seja,

$$\gamma = \frac{f}{2\,L} \qquad (9.4).$$

A tensão superficial pode ser interpretada, pois, como uma força por unidade de comprimento que se opõe ao aumento da superfície. Sua unidade SI é o newton por metro (N/m).

Lembrando que $\Delta G = w'$ e que $w' = \gamma\Delta A$, a tensão superficial também pode ser definida como a variação de energia livre do sistema devida ao aumento de área:

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \qquad (9.5).$$

A interpretação via energia livre permite entender a interação entre o líquido e o ar. Um exemplo concreto: a aspersão de líquidos com γ elevada levará à formação de gotículas maiores, em comparação com líquidos com γ baixa. Muitos líquidos orgânicos apolares, como éter, acetona e etanol, entre outros, mostram uma maior *afinidade* pelo ar (lipofílico) do que a água, razão pela qual, o volume das gotas dos mesmos é menor do que o volume de uma gota d'água.

Se em vez de considerarmos uma superfície livre do líquido tivéssemos considerado uma interface entre dois líquidos, dois sólidos ou um líquido e um sólido – em resumo: entre duas fases condensadas α e β – teríamos uma *tensão interfacial* $\gamma^{\alpha\beta}$. Se o sistema englobar uma interface entre α e β e através de um êmbolo for exercida uma pressão *P*, essa pressão exercida sobre o êmbolo será igual à pressão *P* menos uma força exercida pelo sistema, em decorrência da resistência contra o aumento da interface.

Figura 9.4 Equação de Young-Laplace.

Particularmente importante é o caso em que a interface separando duas fases α e β é curva. A Figura 9.4 mostra uma fase α como uma gota no interior da fase β. É possível mostrar que a *pressão sempre é maior na fase contida no interior de uma superfície convexa*. A relação entre as pressões depende da tensão interfacial e do raio de curvatura da superfície, sendo expressa na *equação de Young-Laplace* (Equação 9.6).

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{r} \qquad (9.6).$$

Nesta figura, P^{α} e P^{β} são as pressões nas fases α e β, respectivamente, $\gamma^{\alpha\beta}$ é a tensão interfacial e r é o *raio de curvatura*.

CAPILARIDADE

Um dos efeitos mais importantes da diferença de pressão causada pela curvatura da interface é o fenômeno da *ascensão* e da *depressão capilar*. Um tubo capilar, isto é, um tubo de diâmetro reduzido, imerso em um líquido, induz à curvatura da superfície do líquido no seu interior, de modo que a altura do líquido no interior do tubo capilar será diferente da altura no exterior, conforme mostrado na Figura 9.5.

Quando o líquido "molha" a superfície do capilar[2] – por exemplo, no caso da água em tubos de vidro –, temos uma interface côncava, de modo que a pressão no exterior desta interface será superior à pressão no interior. No exterior do capilar,

[2] A água "molha" o vidro porque as forças coesivas (água-água) são inferiores às forças adesivas (água-vidro). Já no caso do mercúrio, que "não molha" o vidro, as forças coesivas (Hg-Hg) são superiores às forças adesivas (Hg-vidro) e o menisco é convexo.

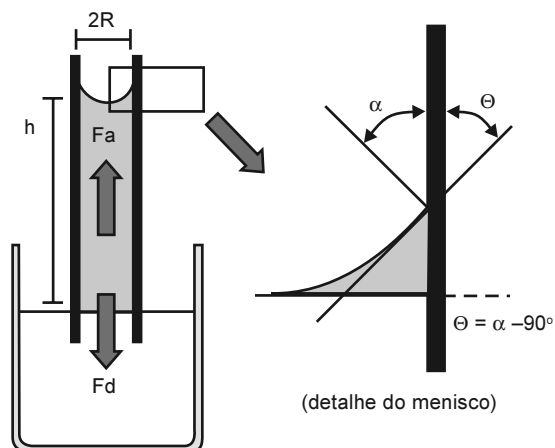



Figura 9.5 Capilaridade.

porém, as pressões imediatamente acima e imediatamente abaixo da superfície do líquido serão iguais, pois a interface é plana. De acordo com o *princípio dos vasos comunicantes*, a pressão hidrostática no interior do líquido na mesma altura, ou seja, abaixo da superfície, deverá ser igual tanto no interior quanto no exterior do capilar. Todavia, como há uma diferença de pressão devida à curvatura, essa deverá ser compensada pelo aumento da altura da coluna do líquido.

A Figura 9.5 ilustra como considerações a respeito da pressão hidrostática permitem deduzir uma fórmula, na qual se parte da igualdade entre a pressão induzida pela curvatura e a pressão devida à altura da coluna. A primeira depende da tensão interfacial γ e do raio de curvatura r da superfície (Equação 9.7):

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \qquad (9.7).$$

A segunda (Equação 9.8), por outro lado, depende da diferença entre as densidades dos meios (1) e (2) (ρ_1 e ρ_2) e a altura da coluna no capilar (h) multiplicada pela aceleração da gravidade *g*.

$$\Delta P = (\rho_2 - \rho_1)\, g\, h \qquad (9.8).$$

Assim, teremos:

$$(\rho_2 - \rho_1)\, g\, h = \frac{2\gamma}{r} \qquad (9.9).$$

O raio de curvatura da superfície *(r)* não é uma quantidade acessível, além de mais facilmente expresso em função do ângulo de contato *(θ)* e do raio do capilar *(R)* (Figura 9.5), de modo que podemos expressar a Equação 9.9 da seguinte forma:

$$(\rho_2 - \rho_1)\, g\, h = \frac{2\gamma \cos\theta}{R} \qquad (9.10).$$

A altura da coluna capilar é, portanto:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{R\,(\rho_2 - \rho_1)\,\mathrm{g}} \qquad (9.11).$$

Quando o ângulo de contato for menor que 90°, $\cos\theta > 0$ e $h > 0$. O menisco côncavo provoca, portanto, uma ascensão capilar, como no caso da água. Quando o ângulo de contato for maior que 90º (menisco convexo), teremos $\cos\theta < 0$ e $h < 0$, ou seja, uma depressão capilar, como no caso do mercúrio dentro de um capilar de vidro.

Na prática, em vez de medir o ângulo de contato, escolhemos um tubo suficientemente estreito, de modo que o ângulo de contato θ seja aproximadamente zero, com o que $\cos\theta \approx 1$. A altura do capilar é uma maneira prática, então, de se determinar a tensão superficial. Rearranjando a Equação 9.11, em função da tensão superficial para ângulos próximos a zero e desprezando a densidade do ar, teremos:

$$\gamma = \frac{1}{2} R \rho g h \qquad (9.12).$$

Para dois líquidos A e B, estudados sob iguais condições experimentais de temperatura, aparelho e dimensões do capilar, a tensão superficial de um dos líquidos pode ser expressa na Equação 9.13, em função da tensão superficial do outro líquido, conhecendo-se apenas os valores das respectivas densidades e da altura da coluna.

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{h_A \rho_A}{h_B \rho_B} \qquad (9.13).$$

A Tabela 9.1 mostra alguns valores de tensão superficial para líquidos:

TABELA 9.1 Valores de tensão superficial de alguns líquidos

Líquido	γ (N m^{-1} 10^{-3})
n-hexano	18,43
éter etílico	17,01
benzeno	28,85
tolueno	28,50
acetato de etila	23,9
acetona	23,70
etanol	22,75
metanol	22,61
água	72,75

(Fonte: *Physical Pharmacy*, Martin A. et al., 1993, modificada.)

É interessante destacar o fato de a tensão superficial estar diretamente relacionada com a densidade do líquido, mas não necessariamente com a viscosidade ou com a constante dielétrica *(ε)* do mesmo. A necessidade de atrelar um valor de tensão superficial à temperatura experimental, decorre do fato de essa diminuir quase linearmente com o aumento da temperatura, tornando-se muito pequena quando se atinge a temperatura crítica do líquido.

EXEMPLO 9.1

Calcular o raio de um tubo capilar, sabendo que a elevação da coluna de água no interior desse tubo é de 4,52 cm e que a tensão superficial da água é de 72,75 10^{-3} N · m^{-1} (25 °C)

Resposta: Transformando a Equação 9.12, de modo a isolar *R,* teremos que $R = \frac{2\gamma}{\rho g h}$, logo,

$$R = \frac{2 \times 72{,}75 \times 10^{-3}\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}}{1{,}0 \times 10^{3}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9{,}81\ \text{N kg}^{-1} \cdot 4{,}52 \cdot 10^{-2}\ \text{m}} = 3{,}28 \times 10^{-4}\ \text{m} = 0{,}328\ \text{mm}$$

EXEMPLO 9.2

Com base no raio de capilar, calculado no exemplo anterior, calcular a tensão superficial do etanol, sabendo que a elevação da coluna de líquido no interior desse capilar foi 1,756 cm. A densidade do etanol é 0,789 g · mL^{-1} (25 °C).

Resposta: Substituindo na Equação 9.13, segundo a qual $\frac{\gamma_{etanol}}{\gamma_{água}} = \frac{h_{etanol} \cdot \rho_{etanol}}{h_{água} \cdot \rho_{água}}$, teremos que,

$$\gamma_{etanol} = \gamma_{água} \frac{h_{etanol} \times \rho_{etanol}}{h_{água} \times \rho_{água}} = 72{,}75 \cdot 10^{-3}\ N \cdot m^{-1} \cdot \frac{1{,}756 10^{-2}\ m \times 0{,}789 \times 10^{-3}\ kg \cdot m^{-3}}{4{,}52 \times 10^{-2}\ m \times 1{,}0 \times 10^{-3}\ kg \cdot m^{-3}}$$

e finalmente, $\gamma_{etanol} = 22{,}3 \times 10^{-3}\ N \cdot m^{-1}$

EM DETALHE

Outros métodos para a determinação da tensão superficial

Método com o estalagmômetro de Traube

No ato da formação de uma gota de líquido, mediante escoamento livre e perpendicular do mesmo através de um capilar, o volume da gota é inversamente proporcional à tensão superficial do líquido. O aparelho de medição utilizado é denominado *estalagmômetro de Traube*, que é construído seguindo padrões definidos internacionalmente (ver Figura 9.6).

Na dinâmica do fenômeno, duas forças atuam simultaneamente e de modo oposto. Uma delas, a força ascendente (F_a), devida à tensão superficial, opõe-se à força descendente determinada pela massa da gota (F_d). A massa de cada gota é expressa como $V_i \times g$, onde V_i é o volume individual da gota e g, a força gravitacional.

No momento imediatamente anterior ao desprendimento da gota, F_a e F_d se igualam.

$$F_a = 2\pi r \gamma C$$

onde,
r = raio do capilar
g = tensão superficial
C = fator de correção[3]

$$F_d = m g = \rho V_i g$$

onde,
m = massa da gota
g = força gravitacional
ρ = densidade do líquido
V_i = volume da gota

Figura 9.6 Método do estalagmômetro de Traube.

[3] O fator de correção C considera determinadas características de construção de cada aparelho e é dado pelo fabricante.

No equilíbrio, quando $F_a = F_d$ teremos que:

$$2 \pi r \gamma C = \rho V_i g$$

$$\gamma = \frac{\rho V_i g}{2 \pi r C}$$

Sendo g e π constantes, seu quociente é expresso na forma de uma nova constante k. Logo,

$$\gamma = \frac{k \rho V_i}{2 r C}$$

Dessa equação depreende-se que a tensão superficial é diretamente proporcional ao volume da gota. No âmbito da ciências farmacêuticas, esse fato é especialmente relevante no caso dos medicamentos administrados em gotas, como vitaminas, analgésicos e antipiréticos, assim como com diversos processos tecnológicos, por exemplo, revestimento de comprimidos, obtenção de *pellets* e granulados ou na obtenção de micropartículas por nebulização[4].

Na prática, é obviamente difícil determinar o volume individual da gota (V_i). Por isso, opta-se por contar o número de gotas *(n)* relativas a um determinado volume contido no estalagmômetro (V_t). Assim, substituindo V_i por V_t / n, teremos:

$$\gamma = \frac{k \rho V_t}{2 n r C}$$

e

$$r = \frac{k \rho V_t}{2 n \gamma C}$$

Para dois líquidos A e B estudados mantendo em iguais condições experimentais de temperatura, aparelho e dimensões do capilar, a tensão superficial pode ser calculada conhecendo o número de gotas e as respectivas densidades.

$$\gamma_A / \gamma_B = (k \rho_A V_t / 2 n_A r C) / (k \rho_B V_t / 2 n_B r C)$$

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{\frac{k \rho_A V_t}{2 n_A \gamma C}}{\frac{k \rho_B V_t}{2 n_B \gamma C}}$$

Sendo k, V_t, 2, r e C comuns, a equação fica reduzida a:

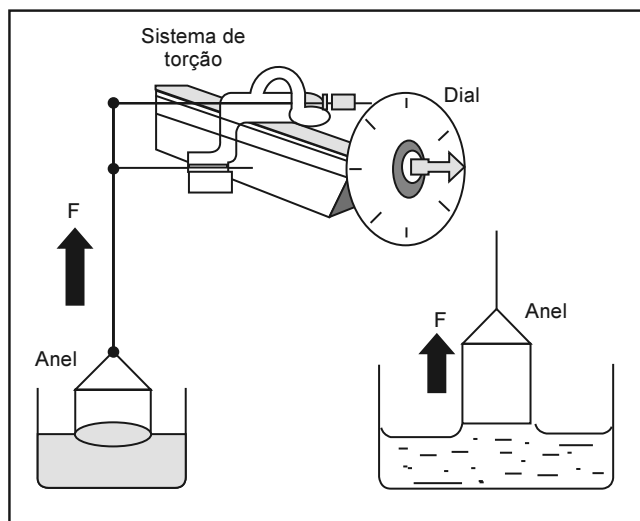
$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{\rho_A}{\rho_B} \frac{n_B}{n_A}$$

e, finalmente,

$$\gamma_A = \gamma_B \frac{\rho_A}{\rho_B} \frac{n_B}{n_A}$$

Método do anel de LeComte DuNoüy

Trata-se de um dos métodos mais amplamente utilizados na prática, tendo destaque os equipamentos automatizados acoplados a um computador. À diferença dos dois métodos anteriores, permite a determinação da tensão superficial e da tensão interfacial entre líquidos. De forma resumida, o método baseia-se na força necessária para retirar da superfície de um

[4] Informações sucintas sobre esses processos encontram-se em diversos livros de tecnologia farmacêutica e no *Remington's Pharmaceutical Science*.

líquido um anel metálico, normalmente feito de uma liga de irídio-platina. A força é obtida por meio de um sistema de torsão, conforme esquematizado na figura ao lado.

No primeiro momento, submergindo o anel no líquido e ajustando o braço da balança de torsão na posição horizontal, calibra-se o aparelho no ponto zero. Depois, mediante a gradual retração do anel, puxando o braço da balança para cima, cria-se uma força de retração, que atinge o seu valor máximo no momento da ruptura do filme que segura o anel. A força de retração máxima será igual ao produto do dobro da circunferência do anel metálico ($2 \times [2\pi\, R]$) vezes a tensão superficial (ou interfacial). O fato de multiplicarmos a circunferência por 2, considera os lados interno e externo do anel.

Logo,

$$F_r = 4\,\pi\,R\,\gamma$$

A tensão superficial ou interfacial é calculada introduzindo um fator de correção empírico (**C**), uma vez o volume do fio metálico, ainda que muito fino, não pode ser desprezado, e ao fato da forma do anel metálico influenciar a forma do filme líquido, no momento imediatamente anterior à ruptura do mesmo. Isso nos leva a:

$$F_r = 4\,\pi\,R\,\gamma\,C$$

e

$$\gamma = \frac{F_r}{4\pi\,R\,C}$$

Método da placa de Wilhelmy

Este método fundamenta-se, basicamente, no mesmo princípio que o método de LeComte DuNoüy. Neste caso, a força que impede o desprendimento da superfície do líquido de uma lamínula, de vidro ou de mica, é dado pelo produto da tensão superficial (γ) e do perímetro da placa (P). A força que atua sobre o sistema de torsão, quando a placa está suspensa no ar (F_{ar}) somada a ($\gamma\,P$) é igual à força que impede a retirada da placa da superfície do líquido, assumindo que o volume da placa é nulo. Ou seja:

$$F = F_{ar} + \gamma P$$

$$\gamma = \frac{F - F_r}{P}$$

Da mesma forma que no método de LeComte DuNoüy, é possível assegurar uma maior precisão de leitura por meio da introdução de um fator empírico de correção (C), o que nos leva, finalmente, a:

$$\gamma = \left(\frac{F - F_r}{P} \right) C$$

PROPRIEDADES DE PEQUENAS PARTÍCULAS

Os efeitos superficiais se fazem sentir com maior intensidade no caso de partículas pequenas. A energia superficial leva a um aumento da pressão de vapor quando o líquido em contato com o vapor encontra-se na forma de gotículas de raio *r*. Este aumento é dado pela *equação de Kelvin* (Equação 9.14):

$$\ln\frac{P}{P^0}=\frac{\overline{V^l}}{RT}\frac{2\gamma}{r} \qquad (9.14),$$

onde *P* é a pressão de vapor do líquido com tensão superficial γ sob forma de gotículas de raio *r*, $\overline{V}$ é o seu volume molar e P^o a sua pressão de vapor usual, quando o líquido constitui um sistema de dimensões não-microscópicas. Para o caso da água, este efeito é extremamente pequeno para gotículas de tamanho até 10^{-7} metros ou maiores, mas, para gotículas de raio 10^{-9} metros, a pressão de vapor é quase três vezes a pressão de vapor em contato com uma superfície plana. Ou seja, gotículas de 1 nm estarão em equilíbrio com o vapor, a uma pressão três vezes superior ao esperado em sistemas macroscópicos. Isto tem uma conseqüência prática: se houver apenas vapor d'água, sem gotas na superfície em um recipiente de paredes extremamente limpas, a pressão de vapor pode atingir um valor muito acima da pressão de saturação sem que haja formação de líquido.

EXEMPLO 9.3

Calcular o aumento na pressão de vapor da água, a 25 °C, quando a mesma é dispersa na forma de gotículas de 1 nm de raio.

Resposta: Utilizando a Equação 9.14 e substituindo os respectivos valores, obteremos,

$$\ln\frac{P}{P_o}=\frac{\overline{V}^l}{RT}\frac{2\gamma}{r} = \frac{18{,}02\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}}{8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 298\,\mathrm{K}}\cdot\frac{2\times72{,}75\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}}{1{,}0\times10^{-9}\ \mathrm{m}}=1{,}06$$

logo, $\dfrac{P}{P_o}=2{,}88$

De modo exatamente análogo, a solubilidade de sólidos depende do tamanho das partículas. Para tanto, consideremos, primeiramente, um soluto formado por cristais macroscópicos, suficientemente grandes. Vamos chamar de x_0 a fração molar deste soluto dissolvido na solução e em equilíbrio com o sólido, isto é, a solubilidade expressa em fração molar. Chamando de *x* a fração molar desse mesmo soluto na solução quando o sólido em equilíbrio encontra-se na forma de cristais menores, de diâmetro médio *a*, é possível mostrar que

$$\ln\frac{x}{x^0}=\frac{\overline{V^s}}{RT}\frac{\alpha\gamma}{a}$$

onde $\overline{V}^s$ é o volume molar do sólido e α é um fator que depende da forma e tamanho do cristal. Como todos os termos à direita da Equação 9.15 são positivos, segue-se que $x > x_0$. Uma conseqüência disto é a chamada *lei de von Weimarn*, segundo a qual o tamanho médio dos cristais é inversamente proporcional à *razão de supersaturação*,

ou seja, a razão entre a concentração na qual a cristalização começa e a concentração de saturação. Dito de outra forma, quando a cristalização ocorre em uma solução excessivamente supersaturada, a tendência será a formação de cristais menores. Por exemplo, misturando-se duas soluções muito concentradas ocorrerá a formação de cristais pequenos, ao passo que se a mistura for de duas soluções menos concentradas, resultando uma solução do sal menos solúvel, com concentração apenas levemente acima da concentração de saturação, obteremos cristais maiores[5].

INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO E LÍQUIDO-SÓLIDO, ESPALHABILIDADE E MOLHABILIDADE

Quando as duas fases são separadas, a variação de energia livre de Gibbs por unidade de área ($\Delta G/\Delta A$) é igual ao trabalho necessário para separar as duas fases, também chamado de trabalho de adesão w_A[6] (Figura 9.6). Este trabalho pode ser calculado por meio da *equação de Dupré* (Equação 9.16), com base na tensão superficial das novas interfaces que surgem ($\gamma^{\alpha v}$ *e* $\gamma^{\beta v}$ vapor) menos a tensão interfacial da interface que desaparece ($\gamma^{\alpha\beta}$).

No momento da separação de duas porções de uma mesma fase, originam-se duas novas superfícies fase-vapor, de forma que o trabalho envolvido, também chamado de *trabalho de coesão*, é:

$$w_C^{\alpha} = 2\gamma^{\alpha v} \qquad (9.17).$$

Figura 9.6 Trabalho de adesão e de coesão.

Uma propriedade importante ligada às energias livres de adesão e de coesão é a *espalhabilidade*. Em um sistema líquido-líquido, onde ambos os líquidos são imiscíveis entre si, é possível identificar, em nível molecular, a ação simultânea e antagônica de duas forças atuando a pressão e temperatura constantes: uma de coesão e a outra de adesão, resultando em um trabalho de coesão (w_c) e um trabalho de adesão (w_a).

No equilíbrio w_a e w_c se equivalem,

$$w_c = w_a \qquad (9.18).$$

A diferença entre ambos ($w_a - w_c$) define o *coeficiente de espalhabilidade* (E). A generalização do exemplo utilizado até aqui pode ser feita denominando a água como fase *substrato* e ao óleo como fase

[5] A lei de von Weimarn também pode ser interpretada de um ponto de vista cinético. Quando se formam cristais devido à precipitação de um sal pouco solúvel, dois fatores devem ser considerados: a nucleação dos cristais e seu crescimento. Um excesso de saturação provoca uma velocidade de nucleação muito acentuada, formando poucos cristais pequenos. Uma concentração apenas marginalmente acima da saturação provocará a formação de apenas poucos núcleos cristalinos, os quais podem evoluir para a formação de cristais maiores.

[6] Para evitar confusão de índices, o índice ‘ nas expressões de trabalho útil será omitido nesta seção.

flutuante, as respectivas tensões superficiais como γ_s e γ_f e a tensão interfacial como $\gamma_{s/f}$. Nesse caso, podemos afirmar que:

$$E = w_a - w_c \qquad (9.19)$$

e, portanto,

$$E = [(\gamma_f + \gamma_s) - \gamma_{s/f}] - 2\,\gamma_f$$

$$E = \gamma_s - (\gamma_f + \gamma_{s/f}) \qquad (9.20),$$

de modo que, quando E for maior que zero, o espalhamento será espontâneo.

O fenômeno da espalhabilidade pode ser caracterizado em dois momentos diferentes. No primeiro, ambos os líquidos encontram-se no estado puro, ou seja, a difusão molecular de uma fase para a outra não é levada em consideração. A espalhabilidade calculada nestas condições é a espalhabilidade inicial. No segundo momento, cada líquido encontra-se saturado pelo outro líquido, de forma que a composição de cada uma das fases foi alterada segundo o coeficiente de partição dos componentes do sistema, de modo que as tensões superficiais γ_s e γ_f são alteradas. A tensão interfacial $\gamma_{s/f}$, porém, mantém-se inalterada. Em tais condições, a espalhabilidade calculada é final.

Valores de espalhabilidade inicial de algumas substâncias sobre água são dados na Tabela 9.2.

TABELA 9.2 Valores de espalhabilidade inicial ($E_{inicial}$) de alguns líquidos imiscíveis com água, a 20 °C

Substância	$E_{inicial}$ (mN · m^{-1})
ácido propiônico	45,8
ácido undecilênico	32,0
ácido oléico	24,6
clorofórmio	13,0
benzeno	8,90
n-hexano	3,40
n-octano	2,2
vaselina líquida	0,134

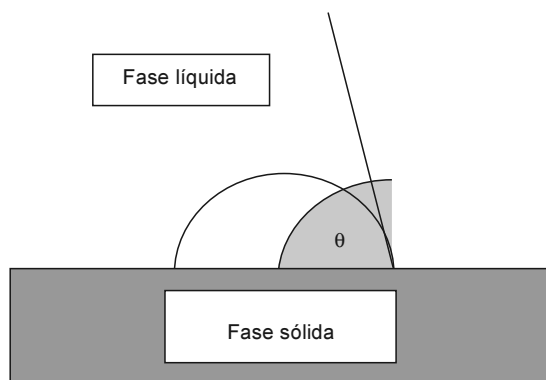



Figura 9.7 Molhabilidade e ângulo de contato.

Também são importantes aqueles casos nos quais um líquido encontra-se sobre um sólido. O espalhamento do líquido ou molhabilidade depende das propriedades da interface e, neste caso, é possível mostrar que o trabalho de adesão depende apenas do ângulo de contato e da tensão superficial do líquido frente ao vapor, conforme ilustrado na Figura 9.7.

Essa relação é dada pela *equação de Young* (Equação 9.21),

$$w_A^{sl} = \gamma^{lv}(1 + \cos\theta) \qquad (9.21).$$

Há dois casos-limite: se o ângulo for zero (líquido completamente espalhado, formando uma película), o $\cos\theta$ é igual a 1, de modo que o trabalho de separação da interface (trabalho de adesão) é igual ao trabalho de coesão do líquido.

$$w_A^{sl} = 2\gamma^{lv} = w_C^l \qquad (9.22).$$

Isto ocorre, por exemplo, com a água em uma superfície de vidro.

Se o ângulo for 180º, isso significa que o líquido "não molha" a superfície sólida e $\cos\theta$ será igual a –1. Nesta situação, o trabalho envolvido na separação da superfície é nulo. Um ângulo de contato entre 0 e 180° indica uma molhabilidade parcial e tem como origem o fato de as forças de adesão serem inferiores às de coesão.

EXEMPLO 9.4

Calcular o coeficiente de espalhabilidade inicial de um produto cosmético, oleoso, espalhado sobre a água, sabendo que a tensão superficial da água, a 20 °C é $70{,}2\times10^{-3}$ N.m^{-1}. Nesta temperatura, a tensão superficial do produto é $44{,}4\times10^{-3}$ N.m^{-1} e sua tensão interfacial frente a água é $12{,}0\times10^{-3}$ N.m^{-1}.

Resposta: Utilizando a Equação 9.20 e substituindo os respectivos valores, obteremos:

$$E_{inicial} = 70{,}2\times10^{-3} - (44{,}4\times10^{-3} + 12{,}0\times10^{-3})\ \mathrm{N\cdot m^{-1}} = 13{,}8\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

Quando as duas fases líquidas estiverem em contato por tempo suficiente, ocorrerá troca de matéria entre as mesmas, até se atingir uma concentração de saturação mútua, conforme visto no Capítulo 6 – Líquidos imiscíveis.

Considere que nestas condições as tensões superficiais da água, o óleo e a tensão interfacial passam a ter os seguintes valores $52{,}7\times10^{-3}$, $49{,}1\times10^{-3}$ e $12{,}0\times10^{-3}$, respectivamente.[7] O coeficiente de espalhabilidade passa a ser, portanto,

$$E_{final} = 52{,}7\times10^{-3} - (49{,}1\times10^{-3} + 12{,}0\times10^{-3})\ \mathrm{N\cdot m^{-1}} = -8{,}4\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

O valor positivo inicial de E e sua transformação, para um valor negativo indicam que o líquido se expande inicialmente sobre a superfície da água e se contrai a seguir, deixando porém uma camada monomolecular sobre a fase substrato.

TENSÃO SUPERFICIAL, ADSORÇÃO E TENSOATIVOS

A presença de uma interface induz efeitos físicos no sistema, que podem ser abordados de um ponto de vista termodinâmico. A diferença entre a energia livre de Gibbs total do sistema e as energias livres de Gibbs de cada fase ($G - (G_\alpha + G_\beta)$) é a *energia livre de Gibbs de superfície* G^σ, que vale:

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \qquad (9.23),$$

onde n_i^σ é o número de móis do componente i na superfície, em excesso ao que haveria no sistema se a interface não ocasionasse uma perturbação, isto é:

$$n_i^\sigma = n_i - n_{i,\alpha} - n_{i,\beta} \qquad (9.24).$$

Semelhantemente, podemos deduzir outras propriedades relacionadas à superfície, genericamente chamadas de grandezas de superfície e simbolizadas por um

[7] A tensão superficial não varia com a impureza.

sobrescrito σ. Dividindo a Equação 9.24 pela área e introduzindo duas novas grandezas, a energia livre de Gibbs por área *(g^{σ})* e o chamado *excesso superficial Γ_i*.

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\sigma}}{A} \qquad (9.25)$$

que mede o quanto uma substância está presente em excesso na superfície quando comparada à sua concentração no interior da fase. Em termos de tensão superficial, a Equação 9.25 também pode ser expressa como,

$$g^{\sigma} = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \qquad (9.26).$$

A partir de algumas considerações a respeito das grandezas de superfície e da definição das fronteiras de acordo com o perfil de concentrações, podemos chegar à descrição matemática da adsorção na chamada *isoterma de adsorção de Gibbs*, de acordo com a qual o excesso superficial de um componente é proporcional ao negativo da variação da tensão superficial com o logaritmo da concentração deste componente.

Expresso em outras palavras: *se, para uma determinada substância, o aumento da sua concentração fizer com que a tensão superficial do sistema aumente, teremos um excesso superficial negativo* ($\Gamma_i < 0$), isto é, o componente *i* estará presente em menor proporção na interface. *Se, ao aumentarmos a concentração de um componente, a tensão superficial diminuir, o excesso superficial será positivo* ($\Gamma_i > 0$), ou seja, o componente que diminuir a tensão superficial irá se concentrar na interface. Ambos os fatores estão ligados à estabilização do sistema em termos da sua energia livre de Gibbs.

Quando a concentração de uma substância aumenta em uma interface (aumento da concentração relativa ao interior da fase), ocorre uma *adsorção positiva* ou simplesmente adsorção. A diminuição da concentração de uma substância em uma interface, pelo contrário, caracteriza uma *adsorção negativa*.

Substâncias que quando adicionadas a um líquido aumentam a tensão superficial desse (como por exemplo ocorre com a adição de glicose ou sal à água) sofrem adsorção negativa e são chamados de *tensoiônicos* (Figura 9.8, tipo I), ao passo que as substâncias que reduzem a tensão superficial e, portanto, tendem a se concentrar na interface (adsorção positiva) representam as denominadas substâncias dos tipos II e III. As do tipo II são geralmente não-eletrólitos ou eletrólitos fracos, enquanto que as do tipo III constituem um grupo especial de substâncias denominadas *tensoativos* ou *surfactantes*, que apresentam um valor de

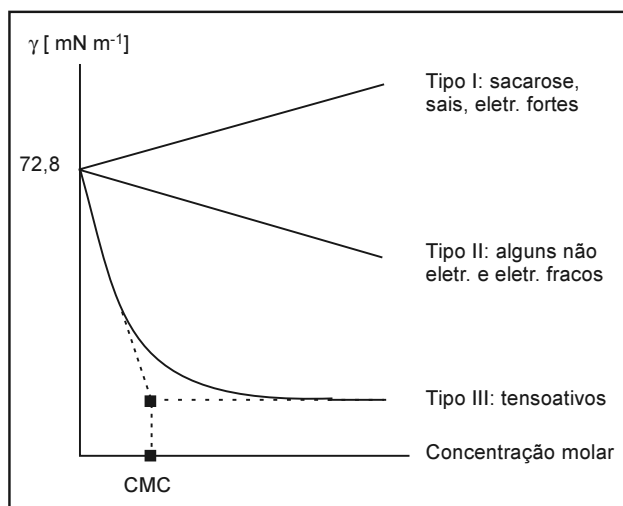



Figura 9.8 Classificação das substâncias segundo a sua atividade sobre a tensão superficial da água.

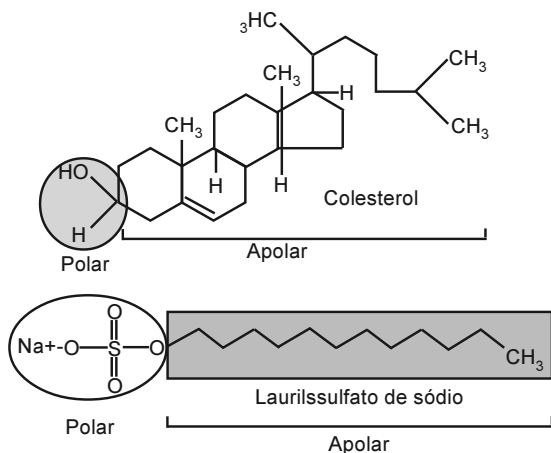



Figura 9.9 Colesterol e laurilssulfato de sódio como exemplo de moléculas anfifílicas.

abaixamento crítico da tensão superficial ou *concentração micelar crítica* – CMC (Figura 9.8).

Os tensoativos geralmente são moléculas anfifílicas, isto é, que apresentam na mesma moléculas uma região polar e outra apolar, claramente diferenciadas. A região polar tem mais afinidade pela água (hidrofílica), ao passo que a região apolar tem mais afinidade por líquidos apolares (lipofílica) e pelo ar. De um modo geral, podemos identificar o grupamento polar de um tensoativo com um carboxilato, um sal de amônio quaternário ou outro grupamento polar, com ou sem carga, enquanto que a porção apolar geralmente com uma cadeia hidrocarbonada longa, como mostra a Figura 9.9. Em um sistema óleo-água, a molécula de tensoativo tende a se localizar preferencialmente na interface, com sua porção polar direcionada para a fase aquosa e sua porção apolar para a fase oleosa.

O *peso* relativo dos grupamentos hidrofílicos e lipofílicos em uma molécula de tensoativo é medido pelo chamado *equilíbrio hidrofílico-lipofílico* (EHL)[8]. Um valor elevado do índice EHL significa uma tendência hidrofílica mais acentuada e um valor pequeno, uma maior tendência lipofílica. Em ordem crescente deste índice – portanto desde os mais lipofílicos aos mais hidrofílicos – encontramos tensoativos empregados como antiespumantes, emulsificantes água-óleo, espumas, emulsificantes óleo-água, detergentes e solubilizantes[9].

O efeito dos tensoativos pode ser ilustrado na sua ação detergente. Em um sistema óleo-água, a molécula de tensoativo tende a se localizar preferencialmente na interface, com sua porção polar direcionada para a fase aquosa e sua porção apolar para a fase oleosa. A ação de limpeza – remoção de uma porção de graxa aderida em uma superfície de vidro, por exemplo – nada mais é do que a destruição de uma interface sólido-impureza e a criação de duas novas interfaces: solução-impureza e solução-sólido. Chamando a fase da solução com detergente de D, teremos que o trabalho de adesão da impureza I no sólido S será:

$$w_A^{SI} = \gamma^{SD} + \gamma^{ID} - \gamma^{SI} \qquad (9.27).$$

Este trabalho será negativo e portanto ΔG será negativo na medida em que a soma das tensões superficiais entre o sólido e a solução e entre a impureza e a solução for menor que a tensão superficial entre sólido e impureza. O efeito do tensoativo é precisamente diminuir as magnitudes de tensão superficial γ^{SD} e γ^{ID}, tornando o processo de remoção da impureza espontâneo.

[8] Em língua inglesa, Hydrophile-Lipophile Balance (HLB).
[9] Uma abordagem mais detalhada do uso de tensoativos em emulsões será feita no Capítulo 10.

EM DETALHE

Isoterma de adsorção de Gibbs

A variação da energia livre de Gibbs global em um sistema é dada por:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + dw'$$

No caso da existência de uma interface entre duas fases α e β, o termo do trabalho útil w' depende da variação da área e da tensão superficial.

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \gamma \, dA$$

Equações análogas podem ser expressas para cada fase, permitindo o cálculo da *energia livre de Gibbs de interface* (G^σ), onde $G^\sigma = G - (G^\alpha + G^\beta)$

Em condições isobáricas, é possível demonstrar que

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma \, dA$$

Além disto, a temperatura e pressão constantes,

$$G^\sigma = \gamma \, A + \sum \mu_i n_i^\sigma$$

Diferenciando essa última equação teremos,

$$dG^\sigma = A \, d\gamma + \gamma \, dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i$$

Subtraindo esta expressão da expressão acima derivada para dG^σ chega-se, em condições de P e T constantes, a,

$$A \, d\gamma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

ou seja,

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + ...)$$

Como a própria definição da interface é arbitrária, a escolha da localização desta determina o valor dos excessos superficiais dos componente. Pode-se escolher a fronteira em uma localização, de modo que um dos excessos superficiais seja nulo. Se, por exemplo $\Gamma_1 = 0$, então,

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2$$

Sendo $d\mu_2 = RT \ln a_2$,

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT \, d\ln a_2$$

ou seja,

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln a_2}$$

Para soluções diluídas podemos usar concentração no lugar de atividade, o que nos leva a

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2}$$

Isto quer dizer que o excesso superficial Γ_2 de um componente é proporcional ao negativo da variação da tensão superficial e com o logaritmo da concentração.

Se o aumento da concentração propiciar a diminuição da tensão superficial, como ocorre com os tensoativos,

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_2} < 0$$

e, portanto,

$$\Gamma_2 > 0$$

Logo, há um excesso positivo (adsorção positiva) na superfície.

FILMES SUPERFICIAIS

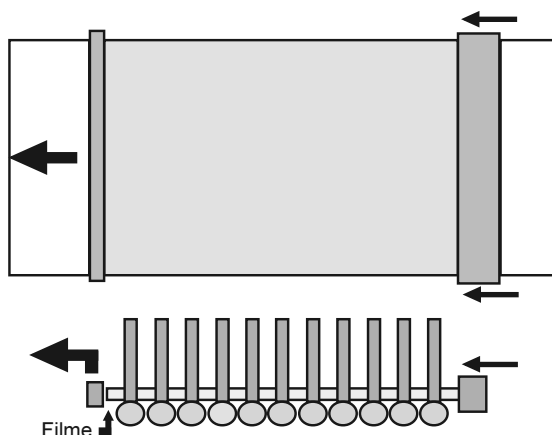



Figura 9.10 Filmes superficiais.

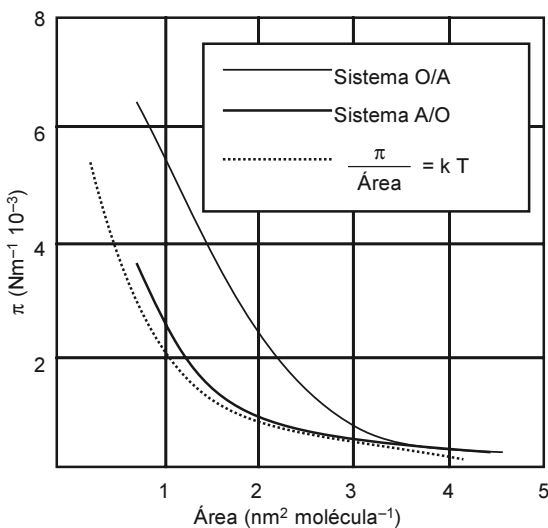



Figura 9.11 Isotermas forças *versus* área em filmes superficiais de uma substância anfifílica.

Algumas substâncias como ácidos graxos de cadeia longa (o ácido esteárico ou o ácido oléico, por exemplo) podem-se espalhar sobre a superfície da água ou de outros líquidos, formando um filme superficial de uma camada monomolecular. Uma bandeja rasa, conforme mostrada na Figura 9.10, é enchida até as bordas com água e um filme monomolecular é produzido pingando-se uma gota do ácido graxo.

Movimentando-se a barreira, podemos variar a área do filme superficial, variando concomitantemente a força que a superfície exerce sobre a bóia. A força exercida é também denominada *pressão superficial (π)* e constitui-se em uma medida da diferença da tensão superficial do líquido sem monocamada *(γ_o)* e com monocamada *(γ)*

$$\pi = \gamma_o - \gamma \qquad (9.28).$$

Um gráfico de valores experimentalmente obtidos da força *versus* a área guarda uma grande semelhança com as isotermas de um gás real (Figura 9.11).

O estudo dos filmes superficiais tem aplicação na investigação de propriedades como forma, tamanho e orientação das moléculas de tensoativo.

ADSORÇÃO EM INTERFACES SÓLIDAS

A adsorção pode ocorrer também em superfícies sólidas, como, gases ou solutos como corantes adsorvidos em sólidos, por exemplo, conforme mostrado na Figura 9.12. A substância adsorvida é chamada de *adsorvato* e o sólido, de *adsorvente*. A quantidade de adsorvato adsorvida na superfície depende da sua natureza e concentração (ou pressão), da natureza do adsorvente e da temperatura.

A variação de energia livre associada ao processo de adsorção é dada pela Equação 9.29.

$$\Delta G_{ad} = \Delta H_{ad} - T\,\Delta S_{ad} \qquad (9.29).$$

Figura 9.12 Adsorção em superfícies sólidas.

Sendo a adsorção em um processo que envolve aumento na organização molecular, ΔS_{ad} é menor que zero. Portanto, uma situação onde ΔG_{ad} seja menor que zero requer que ΔH_{ad} seja também menor que zero.

A adsorção de um gás num sólido é um processo exotérmico que se dá com diminuição de entalpia: a entalpia ou o calor de adsorção. Podemos distinguir dois tipos diferentes de adsorção, conforme a magnitude das forças envolvidas. Na *adsorção física*, também chamada de *fisiosorção* ou *adsorção de van der Waals*[10], a entalpia de adsorção é baixa ($\Delta H_{AD} \approx 5$ a 10 kcal/mol), da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação. Na *adsorção química* ou *quimiossorsão*, a entalpia de adsorção é elevada ($\Delta H_{AD} \approx 10$ a 100 kcal/mol), da ordem de grandeza de entalpias envolvidas em reações químicas. Enquanto a adsorção física é um fenômeno preponderante em baixas temperaturas, a adsorção química requer temperaturas elevadas.

Na adsorção química de gases em metais, geralmente há uma etapa preliminar de adsorção física, que precede a adsorção química.

Existem vários modelos que resultam em várias equações destinadas a quantificar o adsorvato presente, em uma dada temperatura, as denominadas *isotermas de adsorção*.

Dentre os primeiros – e mais simples – modelos propostos está *a isoterma de Freundlich*, que relaciona a massa m do material adsorvido por unidade de massa do adsorvente com a concentração c do material em solução. De modo completamente análogo pode também ser descrito o volume V do gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente, quando a pressão for P, k e n são constantes.

$$m = kc^{1/n} \qquad V = kP^{1/n} \qquad (9.30).$$

Quando um processo de adsorção é descrito adequadamente pela isoterma de Freundlich, um gráfico do logaritmo da massa *versus* o logaritmo da concentração resultará numa linha reta cujo parâmetro angular é $1/n$ e o linear é log k. A isoterma de Freundlich não consegue descrever o processo de adsorção a pressões ou concentrações elevadas.

A *isoterma de Langmuir* fornece uma descrição mais adequada da adsorção em monocamadas e é aplicada em alguns casos de quimiossorsão e fisiossorsão em baixas pressões e concentrações. Representando simplificadamente o processo de adsorção como uma reação química na qual uma molécula do adsorvato A(g) fixa-se em uma região livre do sólido S:

$$A\ (g) + S \rightleftharpoons AS \qquad (9.31),$$

[10] O nome deve-se ao fato de o processo envolver interações de van der Waals, conforme visto no Capítulo 1.

cuja constante de equilíbrio, expressa em termos das frações molares da superfície livre (x_s) ou da superfície ocupada (x_{AS}) é:

$$K = \frac{x_{AS}}{x_s\, P} \qquad (9.32).$$

Chamando a fração ocupada $x_{AS} = \theta$ e a fração livre sendo, portanto, $x_S = 1 - \theta$, é fácil mostrar que a fração ocupada pode ser expressa como uma função simples da constante de equilíbrio e da pressão

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)\, P} \qquad (9.33).$$

Definindo a massa máxima adsorvida como $m_{max} = b$, sendo $(\theta = m/b)$, pode-se mostrar que, pois, a massa adsorvida – proporcional à fração ocupada – também é uma função simples destes parâmetros:

$$\theta = \frac{K\, P}{(1+KP)} \quad \Rightarrow \mathrm{m} = \frac{b\, K\, P}{(1+KP)} \qquad (9.34).$$

Geralmente, a Equação 9.32 é mais útil em uma forma ligeiramente modificada, que permite obter os parâmetros K e b diretamente de um gráfico do quociente-pressão sobre massa adsorvida *versus* a pressão:

$$\frac{P}{m} = \frac{P}{b} + \frac{1}{b\, K} \qquad (9.35).$$

Alternativamente, o volume de gás adsorvido (V) pode ser medido. Se $V_{máx}$ é o volume máximo adsorvido (saturação), então,

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{máx}} + \frac{1}{V_{máx}\, K} \qquad (9.36).$$

Quando o processo de adsorção dá-se em camadas múltiplas, nem a isoterma de Freundlich nem a isoterma de Langmuir podem descrevê-lo adequadamente, sendo necessária a consideração de equilíbrios em camadas sucessivas, o que leva à dedução da isoterma de Brunauer, Emmet e Teller, denominada *isoterma B.E.T.* Chamando V_e a adsorção específica (em m^3 por kg de adsorvente), V_m a adsorção específica em monocamada, P a pressão do gás, P^0 a pressão do vapor saturado na temperatura considerada e b um parâmetro, a isoterma B.E.T. indica que:

$$\frac{P}{V_e(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m b} + \left(\frac{b-1}{V_m\ b}\right)\frac{P}{P^0} \qquad (9.37),$$

$b = \exp[-(\Delta H°_1 + \Delta H°_{vap})/RT]$, onde $\Delta H°_1$ é o calor de adsorção da primeira camada e $\Delta H°_{vap}$ é o calor de vaporização do líquido, considerado igual ao negativo do calor de adsorção das camadas subseqüentes.

10

Sistemas dispersos

Sistemas dispersos são aqueles sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis, que abrangem os *colóides* e as denominadas *dispersões grosseiras*, especificamente *suspensões* e *emulsões*. À diferença das soluções verdadeiras, que constituem sistemas monofásicos, homogêneos, nos sistemas heterogêneos é possível reconhecer, em nível macroscópico, *uma fase dispersa* e outra *dispersante*[1].

Embora a teoria destes sistemas esteja baseada, muitas vezes, em conceitos de natureza empírica, o seu domínio é essencial para a interpretação de diversos fenômenos nos âmbitos biológico e farmacêutico. O primeiro passo, nesse sentido, é o estudo dos sistemas coloidais, uma vez que os fenômenos descritos para eles são, muitas vezes, facilmente transponíveis para suspensões e emulsões. A diferenciação entre colóides, suspensões e emulsões baseia-se no estado de agregação de cada uma das fases, principalmente no tamanho das partículas da fase dispersa (Tabela 10.1).

TABELA 10.1

Sistema disperso	Tamanho de partícula	Estado de agregação das fases do sistema	Exemplos
solução	inferior a 1 nm	gás-gás; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-líquido; sólido-sólido	soluções moleculares e iônicas
colóides	1 nm a 0,5 μm	líquido-gás; sólido-gás sólido-líquido	névoa fumaça gelatina, mucilagens
suspensões	> 0,5 μm	sólido-gás sólido-líquido	aerossóis medicinais suspensões, leite de magnésia
emulsões	> 0,5 μm	líquido-líquido	leite, emulsões de uso farmacêutico

Na realidade, o critério de classificação entre sistemas dispersos enquanto tamanho de partícula não é um critério absoluto. Assim, encontramos sistemas mistos,

[1] Tanto a fase dispersa, como a fase dispersante, recebem denominações bem específicas segundo o tipo de sistema disperso em pauta. Por esse motivo, é indispensável observar a terminologia correta para cada caso.

com partículas com dimensões coloidais, misturadas com outras com dimensões acima de 1, 5 ou 10 µm, como é o caso dos aerossóis utilizados no tratamento do asma, produtos obtidos em moinhos coloidais, entre outros, O valor-limite de 0,5 µm é arbitrário e não é consensual; outros autores adotam um valor-limite de 1,0 µm, por exemplo.

COLÓIDES

Os colóides ou sistemas coloidais abrangem uma vasta gama de substâncias e produtos, com os quais rotineiramente entramos em contato, sem, muitas vezes, ter o conhecimento exato da sua existência. É bastante freqüente confundir dispersões coloidais líquidas com soluções. A maldenominada "solução" de gelatina ou o uso da expressão "dissolver" gelatina são dois exemplos de uso inadequado da terminologia. A gelatina não forma soluções verdadeiras, mas dispersões coloidais; a gelatina não é dissolvida, mas dispersa em água. Outros exemplos de sistemas coloidais são os géis cosméticos e medicinais, o suco da *babosa* e outras mucilagens vegetais, as dispersões de gomas (arábica e adragante), amidos e outros polissacarídeos, dispersões de polímeros naturais e sintéticos e suco celular, entre outros.

A dimensão das partículas é responsável pela maioria das características físico-químicas dos colóides. Assim, soluções coloidais apresentam o denominado *efeito Tyndall*[3] de espalhamento, bem como peculiaridades na pressão osmótica e outras propriedades coligativas, podendo ser separadas por ultracentrifugação e ultrafiltração.

Classificação dos colóides

Sendo o tamanho de partícula a característica mais importante na definição de um sistema coloidal, as diversas classificações estão baseadas neste fato. Assim, sistemas coloidais cujas partículas são formadas por (macro)moléculas individuais recebem o nome de *colóides propriamente ditos*, enquanto que partículas coloidais formadas pela associação ou agregação de moléculas ou íons de dimensões subcoloidais são ditos *colóides por associação*. As proteínas, como a albumina, e polímeros sintéticos, em geral, pertencem ao primeiro grupo; já os tensoativos, cujas moléculas individuais não apresentam dimensões coloidais por si próprias, quando em concentração acima da *concentração micelar crítica* associam-se formando corpos com dimensões micelares (veja mais adiante neste mesmo capítulo).

Uma outra classificação é aquela baseada na forma e na estrutura de macromoléculas e partículas coloidais, o que nos permite, em muitos casos, entender o comportamento observado em dispersões coloidais. Assim, distinguimos entre macromoléculas e partículas coloidais esféricas (dióxido de silício coloidal), globulares (proteínas), lineares (metilcelulose); ramificadas (co-polímeros do metacrilato e ácido metacrílico), e reticulares (*cross*-povidona), entre outras.

[3] As soluções verdadeiras de íons ou moléculas absorvem e difratam a luz. As dispersões coloidais, além de absorver e difratar, são capazes de refletir e espalhar a luz incidente. O fenômeno de espalhamento da luz é denominado efeito Tyndall.

Contudo, a classificação mais importante é a que diferencia as partículas coloidais e macromoléculas, segundo a sua afinidade com a fase dispersante, em:

a) colóides liofílicos e

b) colóides liofóbicos.

Colóides liofílicos

Os sistemas coloidais nos quais as partículas interagem com a fase dispersante são denominados colóides liofílicos (*lyos* = líquido; *phylos* = afinidade)[4]. Dependendo da concentração e das características próprias de cada macromolécula, diferenciamos entre os termos *sol* e *gel*. Gel ou estado de gel é aquele no qual as moléculas da fase dispersa se *tocam*, formando uma matriz coerente, isto é, um retículo macroscópico interconectado (rede infinita). No estado de sol, as moléculas da fase dispersa permanecem no seu estado individual de dispersão, sem chegar a formar um retículo. Isto significa que uma mesma molécula, como a gelatina, dependendo da sua concentração pode formar um gel ou um sol em água.

Como resultado da afinidade pela fase dispersante, a obtenção de colóides liofílicos dá-se pela dispersão simples da fase dispersante na fase dispersa, como é o caso da gelatina, da albumina ou do dióxido de silício coloidas em água, ou do celulóide e do ftalato de celulose em acetato de etila ou acetona. Para qualquer um dos exemplos aqui mencionados, ocorre a *solvatação*[5] espontânea da fase dispersa, o que é fácil de entender à luz da forte interação entre as fases dispersa e dispersante.

Colóides liofóbicos

Ao contrário dos liofílicos, colóides liofóbicos caracterizam-se pela ausência de interação (solvatação) entre as fases dispersa e dispersante e, como é de se esperar, as suas propriedades diferem nitidamente das dos colóides hidrofílicos. Para a sua obtenção, é necessária a intervenção de algum processo mecânico de moagem ("moagem coloidal"), ultra-som, precipitação química ou eletrodispersão (mediante o uso de um arco voltaico). À diferença dos liofílicos, sistemas liofóbicos são muito sensíveis à presença de eletrólitos, os quais provocam a coagulação do sistema e têm pouca influência na viscosidade do sistema.

Colóides por associação

Para entender como se originam e a natureza das propriedades dos colóides por associação, é necessário retomar o fenômeno da tensão superficial provocado por

[4] Os termos liofílico e, o seu oposto, liofóbico são genéricos que não fazem menção específica ao meio dispersante. Quando o meio é dispersante aquoso ou água, utilizamos o prefixo *hidro*, tendo, assim, sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos.

[5] O termo *solvatação* refere-se a qualquer líquido de modo inespecífico. Quando o líquido ou fase dispersante é água, utilizamos o termo *hidratação*.

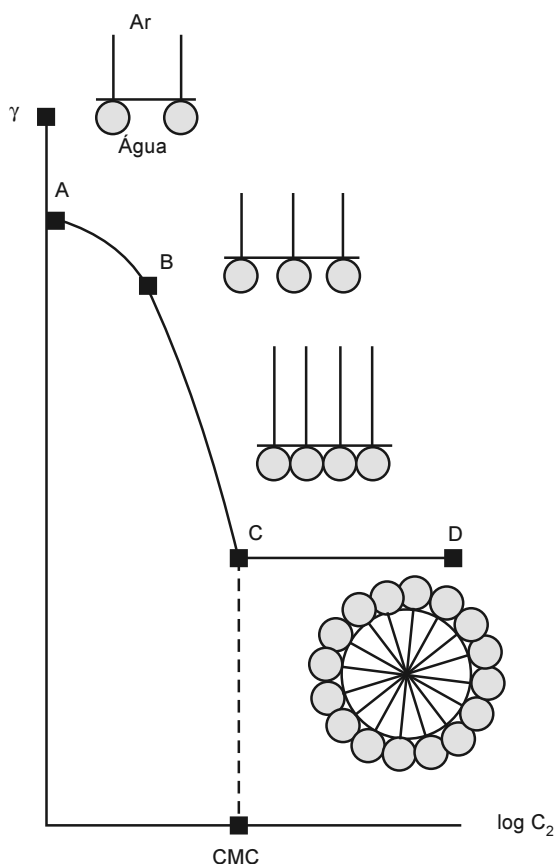



Figura 10.1 Processo de formação de micelas coloidais, mediante adição à água de um tensoativo hidrofílico.

substâncias anfifílicas (tensoativos). Tomemos como exemplo o efeito sobre a tensão superficial da água, causado pela adição progressiva de um tensoativo hidrofílico, conforme ilustrado na Figura 10.1. Nas primeiras etapas, quando a quantidade de tensoativo ainda é pequena, observa-se um claro abaixamento da tensão superficial na região A-B, relacionado com a ocupação gradativa da interface água-ar por parte das moléculas de tensoativo.

A diminuição na tensão superficial tende a se estabilizar quando atinge uma condição de saturação na ocupação da interface água-ar (região C). Quantidades adicionais de tensoativo conduzirão a uma situação na qual toda a interface estará ocupada e as moléculas de tensoativo estarão no seio da fase líquida. Devido à existência de uma porção hidrofóbica nas moléculas do tensoativo, a adição de mais tensoativo propiciará o surgimento de arranjos estruturais, capazes de minimizar a repulsão entre o meio hidrofílico e essa porção lipofílica. O resultado será a formação de estruturas micelares por associação de moléculas de tensoativo, com dimensões coloidais, nas quais a porção hidrofílica ocupará as regiões mais externas da micela. Este efeito será mais acentuado para tensoativos aniônicos e catiônicos, e, em escala menor, para tensoativos não-iônicos. Mediante um raciocínio inverso, se o meio dispersante é um óleo, vaselina líquida ou outra substância lipofílica, também ocorrerá modificação da tensão superficial e formação de micelas, mas, com estrutura invertida, isto é, com a porção apolar ocupando as regiões mais externas da micela.

A formação de micelas e a modificação abrupta das propriedades na concentração micelar crítica não são observadas apenas comportamento da tensão superficial, mas também por intermédio de outras propriedades, como refratometria, capacidade de detergência, condutividade elétrica e variação da pressão osmótica do sistema, entre outras.

A formação de micelas com regiões interna e externa diferenciadas é a base da técnica de solubilização por tensoativos, amplamente difundida na perfumaria e outras áreas da cosmetologia, assim como da tecnologia farmacêutica. No dia-a-dia, aplicamos este princípio quando lavamos a roupa com sabões detergentes. Nestes, a região interna, lipofílica, é a responsável pela solubilização (limpeza) de substâncias gordurosas impregnadas na roupa suja.

Propriedades dos colóides

Algumas das propriedades dos colóides descritas nesta seção são comuns às dispersões grosseiras e, por esse motivo, serão abordadas de forma mais específica segundo se trate de emulsões ou suspensões.

Massa molecular

Para substâncias simples e de estrutura química definida, como etanol, acetato de etila, ácido acrílico, etc., a massa molecular apresenta um valor unívoco, que é determinado com relativa facilidade. Já no caso de macromoléculas e polímeros, a massa molecular corresponde a um valor médio, representativo de uma distribuição de massas moleculares, e cuja magnitude depende, inclusive, do método de determinação utilizado. É a situação observada em polímeros, os quais são resultado de reações de síntese complexas de poliadição e policondensação, que levam à obtenção de misturas de macromoléculas com massas diferentes. A problemática de como expressar a massa molecular de um polímero pode ser exemplificada da seguinte maneira: suponhamos um polímero composto por 80% de uma fração com massa molecular 50.000 D e por 20% de outra fração com massa molecular de 20.000 D. O cálculo usual de um valor médio, pela Fórmula 10.1, ou, alternativamente, considerando o número de moléculas (n_i), pela Fórmula 10.1a.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum x_i \overline{M}_\text{i}}{\sum x_i} \qquad (10.1),$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \overline{M}_\text{i}}{\sum n_i} \qquad (10.1a),$$

onde x_i é o número de moléculas da fração em estudo e $\overline{M}_i$ a massa molecular da fração, leva-nos à denominada *massa molecular numérica média* ($\overline{M}_n$). Substituindo os valores, obteremos,

$$\overline{M}_n = [(80 \times 50.000) + (20 \times 20.000)] \,/\, 100 = 44.000 \text{ g mol}^{-1}$$

Os métodos de determinação da massa molecular de macromoléculas e polímeros, baseados na pressão osmótica, têm por resultado a *massa molecular numérica média* ($\overline{M}_n$).

De outra forma, se considerarmos o "peso" de cada fração utilizando a Fórmula de cálculo 10.2, o resultado será a denominada *massa molecular média ponderada* ($\overline{M}_w$)[6]. Para os mesmos valores utilizados no exemplo anterior, teremos que

$$\overline{M}_w = \frac{x_i \overline{M}_i^2}{\sum x_i \overline{M}_i} \qquad (10.2)$$

$$\overline{M}_w = [(80 \times 50.000^2) + (20 \times 20.000^2)] \,/\, [(80 \times 50.000) + (20 \times 20.000)] = 47273 \text{ g mol}^{-1}$$

[6] Os métodos de determinação da massa molecular média, baseados no espalhamento da luz, têm por resultado valores de *massa molecular ponderada média* ($\overline{M}_w$).

O quociente ($\overline{M}_n$ / $\overline{M}_w$) é chamado de *polidispersão* (PD) e mede o grau de heterogeneidade na distribuição das massas moleculares. Materiais monodispersos, isto é, com moléculas de um único tamanho, terão um valor de PD igual à unidade. A presença de moléculas de vários tamanhos fará com que PD seja superior à unidade. No exemplo recém-apresentado, PD = 1,07.

Outro método de determinar a massa molecular de colóides macromoleculares é pela viscosidade, mais especificamente por meio da Equação 10.3, denominada *equação de Staudinger modificada* ou de Mark e Houwink.

$$[\eta] = K\,\overline{M}^a \text{ (L g}^{-1}\text{)} \qquad (10.3),$$

onde K e $\boldsymbol{a}$ expressam duas constantes próprias de cada polímero; $\overline{M}$ é a *massa molecular viscosimétrica média* ($\overline{M}_v$)[7]. Usualmente, K tem valores entre $0{,}2\times10^{-3}$ e 8×10^{-3} dL g^{-1} e a tem valores entre 0,5 e 0,8 (sem unidades).

Propriedades cinéticas

As principais propriedades cinéticas relacionadas com os colóides, quais sejam, movimento browniano e difusão, já foram, de forma geral, abordadas no Capítulo 8. Contudo, cabe salientar que sistemas coloidais hidrofílicos podem ser altamente viscosos e possuem tamanhos de partícula ou macromolécula maiores do que as moléculas ou íons presentes em uma solução verdadeira. Sendo a difusão *(D)* uma propriedade inversamente proporcional à viscosidade *(η)* e ao raio da partícula ou macromolécula coloidal *(r),* a mesma é fortemente afetada por ambos os fatores, como se pode deduzir da análise da equação de Sutherland-Einstein (Equação 10.4):

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N} \qquad (10.4a).$$

Uma equação modificada pode ser usada para o cálculo da massa molecular

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_A}\sqrt[3]{\frac{4\pi N_A}{3 M_n \overline{\upsilon}}} \qquad (10.4b),$$

onde $\overline{\upsilon}$ representa o *volume específico parcial*, que é aproximadamente igual ao volume ocupado por um grama de substância.

Efeito Tyndall

De forma análoga à lei de *Bouguer-Lambert-Beer,* existe a relação entre a intensidade da luz incidente e a concentração de uma dispersão coloidal, de modo que,

$$(I / I_0) = e^{(-\tau r)} \qquad (10.5),$$

[7] Massa molecular viscosimétrica média $\overline{M}_v = \dfrac{\left[\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{(a+1)}\right]^{\frac{1}{a}}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$

onde r é o equivalente ao percurso óptico e τ é a turbidez da dispersão coloidal, como medida do espalhamento da luz.

O espalhamento da luz incidente sobre uma dispersão coloidal foi relatada no século XIX por Tyndall. O fenômeno está intrinsecamente associado ao comprimento de onda *(λ)* da luz incidente e à superfície de bloqueio, que intercepta o feixe de luz. Assim, quando incide sobre uma partícula coloidal pequena, de tamanho menor que 20 vezes o comprimento de onda, parte da luz é transmitida, absorvida ou espalhada, alterando a intensidade inicial incidente (I_o). A *razão ou coeficiente de Rayleigh* (R_θ) expressa o quociente entre as intensidades da luz incidente (I_o) e da luz espalhada (I_θ), num ângulo θ de observação, em relação à direção original de feixe e numa distância r_s.

$$R_\theta(1+\cos^2\theta)=\frac{I_\theta}{I_0}r_s^2 \qquad (10.6).$$

A relação de Rayleigh vale para partículas esféricas, isotrópicas e de tamanho muito inferior ao comprimento de onda.

Uma extensão da Equação 10.6, de modo a torná-la mais interessante do ponto de vista de aplicabilidade, leva à Equação 10.7, na qual são incluídas as variáveis ângulo da luz incidente *(θ)*, o comprimento de onda *(λ)* e a *polarizabilidade (α)* da partícula[8]

$$\frac{I_\theta}{I_0}r^2=\frac{8\pi^4\alpha^2}{\lambda^4}(1+\cos^2\theta)=R_\theta\,(1+\cos^2\theta) \qquad (10.7)$$

Por sua vez, a *polarizabilidade (α)* pode ser relacionada, em soluções diluídas, com o índice de refração do líquido puro (n_0).

$$\alpha=\frac{n_0}{2\pi}\left(\frac{dn}{dC}\right)\frac{\overline{M}_w}{N_A} \qquad (10.8),$$

$$R_6 = K\overline{M}_w\,C\;(1+\cos^2\theta) \qquad (10.9),$$

onde K é uma combinação de variáveis próprias do sistema em estudo, C é a concentração em massa por unidade de volume e $\overline{M}_w$ é a *massa molecular ponderada média.*

Para soluções concentradas e dispersões coloidais, a Equação 10.8 deve ser ajustada, sendo possível demonstrar que,

$$\frac{1}{M}=\frac{H_c}{\tau}\;-2\,B\,C \qquad (10.10),$$

onde H_c é uma constante específica igual a $\dfrac{32\pi^3\eta^2\left(\dfrac{dn}{dC}\right)^2}{3\lambda^4N_A}$, e B é uma constante de interação específica para cada substância.

[8] A polarizabilidade *(α)* de uma substância é uma constante de proporcionalidade, relacionada com a magnitude do dipolo induzido (μ_{ind}), que se origina quando a mesma é submetida a um campo elétrico *(E)* constante e de intensidade definida, de modo que, $\mu_{ind} = \alpha E$.

No mesmo sentido, para dispersões coloidais com diâmetro de partícula maior que o comprimentos de onda, a equação acima é ajustada mediante a introdução de um fator de correção, denominado fator de espalhamento da partícula (P_θ), o que resulta na *equação de Mie* (Equação 10.11).

$$\frac{1}{M P_\theta} = \frac{K(1+\cos^2\theta)}{R_\theta} C - 2BC \qquad (10.11).$$

Pressão osmótica

A pressão osmótica é uma das quatro propriedades coligativas, vistas no Capítulo 5, para soluções propriamente ditas. Uma das principais características da pressão osmótica é o fato de a mesma ser determinada pelo número de partículas em solução, independente da sua natureza química. No caso das dispersões coloidais, essas também são capazes de provocar um efeito osmótico sobre uma membrana seletivamente permeável.

Para soluções ideais, a relação entre pressão osmótica *(π)* e a concentração molar do soluto *(c)* é dada pela *equação de van't Hoff* (Equação 10.11)

$$\pi = i\, c\, RT \qquad (10.11)\ .$$

No caso de solutos não-dissociáveis, i é igual à unidade. Quando aplicada a dispersões coloidais de macromoléculas, por exemplo, observa-se que os valores obtidos na prática são normalmente maiores do que os valores calculados teoricamente por meio dessa equação. Uma das tentativas de correção mais aceitas é aquela proposta por McMillan e Mayer (Equação 10.12), que também permite uma estimativa da massa molecular numérica média ($\overline{M}_n$).

$$\frac{\pi}{c_g} = \frac{RT}{M_n} + RTB\, c_g \qquad (10.12),$$

onde B é uma constante de interação, específica ao sistema fase dispersa-fase dispersante em questão.[9]

A Equação 10.12 descreve uma relação linear entre a razão (π / c_g) e a concentração, de modo que a representação gráfica dessas duas variáveis resulta em uma linha reta (Figura 10.2).

A extrapolação da linha reta para uma concentração zero permite calcular a massa molecular, uma vez que R e T são conhecidas. Esta constatação é válida apenas para dispersões coloidais diluídas e, no caso de polímeros resistentes à presença de eletrólitos, para sistemas coloidais contendo concentrações significativas de espécies dissociadas na fase dispersante (veja efeito Donnan, neste capítulo).

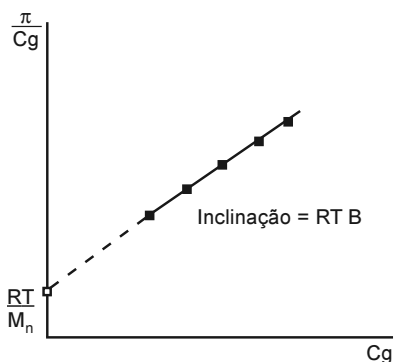



Figura 10.2 Determinação gráfica da massa molecular de macromoléculas coloidais por meio da pressão osmótica.

[9] Uma forma gráfica de determinação da massa molecular ponderada média, análoga àquela utilizando a pressão osmótica, é pela da equação, B uma constante de interação molecular específica, Hc foi definida na Equação 10.10, C a concentração ($g \cdot mL^{-1}$), e τ a turbidez (cm^{-1}).

Efeito Donnan

O efeito Donnan faz parte da teoria do equilíbrio em membranas semipermeáveis, que, pelas suas características, é tratado de forma específica neste capítulo, embora seja tipicamente um fenômeno de interface. O mesmo pode ser exemplificado com a ajuda da Figura 10.3, na qual estão representados dois compartimentos, α e β, separados por uma membrana permeável para eletrólitos, mas não para macromoléculas. No momento inicial, o compartimento, α contém um sal neutro, como cloreto de sódio, que se encontra dissolvido. No mesmo compartimento, está presente uma substância coloidal carregada positivamente, indicada como M^{z+}. No repouso, tanto os íons sódio quanto o cloreto terão difundido para o compartimento β, através da membrana semipermeável, até atingir um estado de equilíbrio. A espécie macromolecular M^{z+}, por sua vez, ficará restrita ao compartimento α.

Figura 10.3 Representação esquemática da origem do efeito Donnan.

Inicialmente, supondo que a macromolécula M^{+z} não existisse, a condição de equilíbrio entre as cargas elétricas será uma condição de igualdade, com distribuição eqüitativa de Na^+ e Cl^- em ambos os lados da membrana semipermeável. A presença da espécie macromolecular origina uma condição de equilíbrio diferente, na qual a distribuição das espécies iônicas não é equitativa. A resultante deste fenômeno é denominado *efeito Donnan*. Haverá uma distribuição desigual de espécies iônicas, mesmo depois de atingido o equilíbrio. Pode-se dizer, em resumo, que a influências da substância coloidal carregada sobre o equilíbrio será *empurrar* o íon de carga igual através da membrana. Uma das conseqüências do efeito Donnan é uma eventual determinação errônea da pressão osmótica e uma alteração do coeficiente de difusão.

A expressão de equilíbrio químico entre espécies iônicas, móveis, em ambos os lados da membrana, utilizando as concentrações no lugar das atividades, resulta em:

$$RT \ln\left[Na^+\right]_\alpha \left[Cl^-\right]_\alpha = RT \ln\left[Na^+\right]_\beta \left[Cl^-\right]_\beta \qquad (10.13),$$

ou seja,

$$\left[Na^+\right]_\alpha \left[Cl^-\right]_\alpha = \left[Na^+\right]_\beta \left[Cl^-\right]_\beta \qquad (10.14)$$

e, portanto, o quociente entre as concentrações iônicas será uma constante *r*.

$$\frac{\left[Na^+\right]_\beta}{\left[Na^+\right]_\alpha} = \frac{\left[Cl^-\right]_\alpha}{\left[Cl^-\right]_\beta} = r \qquad (10.15)$$

A condição neutralidade elétrica deve ser cumprida, de modo que,

$$[Na^+]_\beta = [Cl^-]_\beta \qquad (10.16)$$

e

$$[Na^+]_\alpha + z\,c = [Cl^-]_\beta \qquad (10.17),$$

onde c é a concentração do colóide e z o seu número de valência.

Inserindo as expressões das concentrações de cloreto 10.16 e 10.17 em 10.14, obteremos:

$$[Na^+]_\alpha\,([Na^+]_\alpha + z\,c) = [Na^+]_\beta^2 \qquad (10.18).$$

Portanto,

$$[Na^+]_\alpha^2\,\left(1 + \frac{z\,c}{[Na^+]_\alpha}\right) = [Na^+]_\beta^2 \qquad (10.19),$$

de onde teremos:

$$r = \frac{[Na^+]_\beta}{[Na^+]_\alpha} = \sqrt{1 + \frac{z\,c}{[Na^+]_\alpha}} \qquad (10.20).$$

Em uma situação típica, na qual $c = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M e $[Na^+] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M, e $z = 2$, vamos ter,

$$r = \frac{[Na^+]_\beta}{[Na^+]_\alpha} = \sqrt{1 + \frac{2 \times 1{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-4}}} = 4{,}58$$

e

$$[Na^+]_\beta = 4{,}58\,[Na^+]_\alpha$$

A partícula coloidal positivamente carregada induzirá um acréscimo relativo de cátion no outro lado (compartimento) da membrana. É fácil mostrar, mediante uma relação análoga, que uma partícula coloidal com carga negativa induzirá a migração preferencial de ânions.

Dupla camada

Uma das considerações teóricas mais importantes a respeito do comportamento dos sistemas coloidais é a teoria da dupla camada elétrica. Os princípios básicos da mesma não ficam, porém, restritos aos colóides, podendo ser estendidos às dispersões grosseiras (suspensões e emulsões). Por intermédio desta teoria podemos entender, em grande parte, o porquê dos fenômenos de coagulação e floculação de colóides, de floculação e defloculação de suspensões, ou a quebra e separação das fases líquidas de uma emulsão, como veremos mais adiante neste capítulo. A mesma teoria permite-

nos entender a sensibilidade que dispersões coloidais, denominadas genericamente látex, manifestam-se perante fatores térmicos, químicos (eletrólitos como impurezas) e mecânicos (agitação mecânica desnecessária, por exemplo).

No caso dos colóides, principalmente os de caráter liofóbico, as partículas estão sujeitas a fenômenos de interface advindos da adsorsão de íons. Como resultado dessa adsorsão, surgem potenciais elétricos de magnitude variada, que podem levar à *coagulação* ou à *floculação* do colóide[10].

Figura 10.4 Modelos de camadas elétricas decorrentes da adsorsão de íons na interface de sistemas coloidais.

Para explicar o que ocorre a nível da interface, os modelos mais importantes até hoje propostos são: o modelo de Helmholtz, os modelo de Goüy-Chapman e o modelo de Stern (Figura 10.4).

O *modelo de Helmoltz* pressupõe um sistema de dupla camada fixo, com estrutura similar à de um capacitor elétrico de placas fixas. Nesse, uma camada é a própria superfície da partícula, seja possuindo uma carga positiva intrínseca seja com partículas adsorvidas carregadas positivamente, como no exemplo da Figura 10.4[11]. A segunda camada, também fixa, é constituída por íons de carga oposta à carga dos íons de superfície, ou seja, ânions, no caso da Figura 10.4. Sendo esse um modelo fixo, o mesmo não prevê os efeitos térmico e de agitação sobre a mobilidade dos íons e, por isso mesmo, somente descreve com maior precisão os sistemas em condições de concentração elevada.

Figura 10.5 Variação dos potenciais de superfície segundo os modelos de Helmholtz (A), de Goüy-Chapman (B) e de Stern (C).

O *modelo de Goüy-Chapman* propõe uma dupla camada difusa (móvel), sujeita a distúrbios térmicos, em que a distribuição estática apresenta, a partir da superfície da partícula, um decaimento exponencial do potencial elétrico (Figuras 10.4 e 10.5).

$$\Psi = \Psi_0 \, e^{-Kx} \qquad (10.21).$$

[10] O termo *coagulação* indica o colapso ou "precipitação" irreversível do sistema, decorrente de efeitos químicos, térmicos ou eletrocinéticos. O oposto é a *peptização*. Ambos os termos são aplicados de modo específico a sistemas coloidais. Para as dispersões grosseiras (emulsões e suspensões), a terminologia é diferente e não necessariamente caracteriza uma condição irreversível.

[11] Uma situação análoga pode ser discutida para o caso da carga intrínseca da partícula coloidal ser negativa ou de ocorrer adsorção de ânions. Neste caso, apenas deve-se inverter o sinal do potencial e dos contra-íons.

No modelo de Goüy-Chapman, a uma distância característica δ igual a (1/K), o potencial terá decaído a um valor (1/*e*) do valor da superfície.

$$\delta = \frac{1}{K} \Rightarrow \Psi(\delta) = \Psi_0 e^{-1} \qquad (10.22).$$

Este modelo tem a desvantagem de tratar íons como partículas pontuais, o que conduz a valores teóricos de *densidade de carga superficial* (σ) muito diferentes dos valores reais calculados experimentalmente.

O *modelo de Stern*, também é conhecido como *modelo da dupla camada difusa*, é o mais aceito atualmente, e, por isso mesmo, merecerá um maior destaque. Para essa finalidade, vamos supor uma superfície de partícula coloidal dispersa em um meio aquoso, por exemplo, sobre a qual se adsorvem cátions. Com isso ocorre a formação de uma região a-a' (Figura 10.4), com nítida carga positiva e que origina um potencial denominado *potencial de Nernst* ou *eletrotermodinâmico* (Ψ_0). Os íons que provocam esse potencial são denominados de *íons determinantes*. Como resultado do desequilíbrio decorrente do acúmulo de cargas positivas na região a-a', observa-se um *leve* acúmulo de ânions, caracterizando uma camada de solvatação, fortemente aderida à superfície da partícula e que alcança até o limite b-b', o qual é denominado *plano de cisalhamento* e apresenta, ainda, potencial elétrico positivo. Os íons responsáveis pela carga desta região são denominados *contra-íons* (*gegenions*) e o potencial elétrico resultante chamado de *potencial eletrocinético* ou *potencial zeta* (ζ). A região delimitada pelas linhas b-b'. e c-c' é caracterizada pelo pequeno excesso de ânions fortemente hidratados. A região demarcada entre as linhas c-c' e d-d' indica uma região onde se restabelece a neutralidade, sem potencial elétrico. Convém aqui salientar que, quando observado como um todo, o sistema é eletricamente neutro, embora exista uma desigualdade na distribuição de cargas nas regiões mais internas da dupla camada (Figuras 10.5, 10.6)

Estabilidade de colóides – teoria DLVO

Quando temos uma dispersão coloidal, existem basicamente dois mecanismos pelos quais essa dispersão mantém-se estável: a) o colóide é carregado eletricamente, de modo a ocorrer repulsão mútua entre as partículas; b) formação de um *invólucro* de solvatação com carga elétrica, o que se observa mais freqüentemente em colóides liofílicos.

Do ponto de vista termodinâmico, um sol liofóbico é um sistema tipicamente instável, que pode ser estabilizado pela da adição de quantidades ínfimas, impurezas até, de um eletrólito, de modo a adquirir carga elétrica na sua superfície. Pela lei de Faraday, a força de repulsão entre as partículas é diretamente proporcional ao produto da magnitude das cargas elétricas de superfície *(q)* e inversamente proporcional ao quadrado da distância *(r)* que separa as partículas (Equação 10.23).

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} K \qquad (10.23),$$

onde *K* é uma constante de proporcionalidade igual a $\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}$

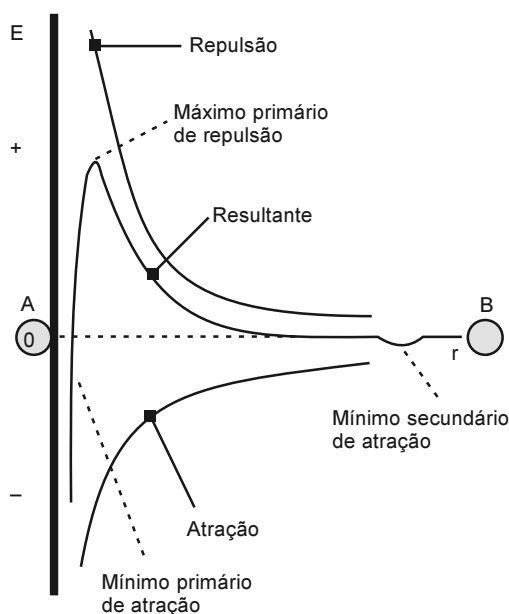



Figura 10.6 Forças de atração e de repulsão entre duas partículas.

A "carga" da partícula coloidal na verdade é uma carga efetiva, determinada pelo balanço de íons e contra-íons, isto é, depende do potencial na distância δ (potencial *zeta*). A neutralização dessas cargas ou a adição de eletrólito em excesso provoca a diminuição do potencial *zeta* (ζ) abaixo do denominado ponto crítico, o que tem por conseqüência a formação de agregados, isto é, a coagulação do colóide. A capacidade de coagulação de um colóide liofóbico mediante eletrólitos está relacionada com o tipo e a valência do íons e, adicionalmente, é praticamente independe da natureza química destes (*regra de Schulze-Hardy*). De acordo com esta regra, o poder de coagulação e de floculação aumenta rapidamente com a valência do íon.

Por outro lado, é sabido que a adição de um colóide liofílico pode prevenir esse efeito mediante formação de uma camada de proteção e, por esse motivo, colóides liofílicos atuando dessa maneira são denominados *colóides protetores*.

As bases da estabilidade de colóides liofóbicos foram lançadas por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek. A teoria que explica esse comportamento leva o nome das iniciais do nome desses pesquisadores, ou seja, *teoria de DLVO*. Para entender a estabilidade de um colóide é necessário considerar o efeito simultâneo de dois tipos de energias: repulsão e atração. A repulsão tem natureza eletrostática e opõe-se à atração do tipo London-van der Waals (Figura 10.6). A *resultante* deriva da interação entre essas duas energias e apresenta um comportamento típico à medida que a distância entre as duas partículas A e B aumenta ou diminui. Como se observa na Figura 10.6, a resultante apresenta duas regiões mínimas de atração, uma primária e a outra secundária (cuja intensidade foi aumentada no gráfico para facilitar a sua visualização). O mínimo secundário atrativo está diretamente relacionado com o potencial *zeta* e tem um significado importante em sistemas dispersos grosseiros, sobretudo com os fenômenos de floculação e defloculação em suspensões.

Em contraposição aos colóides liofóbicos, os liofílicos e os de associação são relativamente pouco afetados pela presença de eletrólitos, devido à sua elevada afinidade pelo solvente. Isto não significa que os colóides hidrofílicos sejam totalmente insensíveis frente a eletrólitos em concentrações significativas. Ambos os colóides podem ser afetados por fenômenos de desorção (dessolvatação), formação de pontes de hidrogênio e outros fatores entrópicos, que levam à sua floculação.

Embora os colóides hidrofílicos sejam tidos como sistemas monofásicos (a baixas concentrações), termodinamicamente estáveis, a adição de um excesso de eletrólitos pode provocar a sua floculação reversível. Este efeito é denominado *salificação* ou *salting-out*, podendo, no caso dos colóides hidrofílicos, ser revertido por lavagem

ou diluição com água. Para colóides hidrofílicos, a capacidade de floculação de eletrólito está associada com o seu poder de desidratar o colóide. O ordenamento desta capacidade é denominado *série liotrópica* ou *série de Hofmeister*, segundo a qual a capacidade em ordem decrescente é cátions divalentes > cátions univalentes > ânions, independente da valência destes últimos. Mais especificamente,

a) $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} >$

b) $Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} >$

c) citrato^{3-} $> SO_4^{2-} > Cl^{-} > NO_3^{-} > I^{-} >$ CNS^{-}

Os colóides hidrofílicos também podem flocular por aquecimento, pelo efeito do pH do meio dispersante e pela adição de líquidos orgânicos miscíveis com água, principalmente aqueles de caráter iônico. Uma dispersão aquosa de metilcelulose[12], por exemplo, quando aquecida acima de 60 °C flocula reversivelmente por quebra das pontes de hidrogênio e subseqüente desidratação. Se resfriada, a dispersão se restabelece de forma espontânea, sem alteração das características originais da substância.

Os colóides hidrofílicos e colóides de associação iônicos dependem, como é de se esperar, significativamente do pH do meio dispersante. Assim, carboximetilcelulose sódica flocula em meio ácido, mas apresenta viscosidade máxima em pH alcalino. Também a formação de micelas de laurilsulfato sódico é afetada quando o pH do sistema é acidificado, do mesmo modo que a formação de micelas de cloreto de benzalcônio o é quando o pH é alcalinizado. A gelatina, segundo a processo de obtenção, apresenta *pontos isoelétricos* diferentes e, portanto, cada tipo tem um valor de pH crítico que leva à floculação reversível ou à *coacervação* da gelatina. A coacervação, que não é uma característica da gelatina, pois outros polímeros também a apresentam, é aplicada na tecnologia farmacêutica, no revestimento das partículas de fármacos suspensas em água.

Os líquidos orgânicos miscíveis com água, como etanol e acetona, igualmente são capazes de desestabilizar uma dispersão coloidal hidrofílica, provocando a coacervação do colóide. O coacervato formado pode ser facilmente separado por centrifugação e filtração. É importante salientar que a formação de coacervatos ou de complexos envolvendo colóides nem sempre é algo negativo. Muito pelo contrário. A estabilidade química, a modulação da velocidade de solubilização de fármacos contidos em medicamentos de ação prolongada ou o aumento da absorção no trato gastrintestinal são obtidos, em muitos casos, mediante coacervação de colóides sobre a superfície do fármaco.

Uma característica dos colóides hidrofílicos iônicos é a coagulação irreversível provocada pela mistura com colóides e tensoativos de carga oposta, ou pela adição de sais polivalentes. Neste caso, porém, trata-se de reações químicas propriamente ditas, que levam à formação de novos compostos. Assim, alginato de cálcio (colóide hidrofílico) e cloreto de benzalcônio (tensoativo aniônico) reagem formando cloreto de sódio e um complexo; albumina, gelatina, gomas e muitos polímeros precipitam na presença de cloreto férrico, etc. No âmbito farmacêutico, existem vários exemplos a esse respeito, que incluem, na maioria dos casos, a denominada *incompatibilidade* de formulação.

[12] A metilcelulose, polímero obtido por eterificação das hidroxilas livres da celulose, apresenta forte afinidade pela água, em contato com a qual forma espontaneamente dispersões coloidais de elevada viscosidade.

Dispersões grosseiras

Pertencem a este grupo as suspensões e as emulsões. Em ambos os casos, tratam-se de sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis e que apresentam, de modo geral, tamanho de partícula acima de 0,5 a 1 µm. Enquanto uma suspensão é caracterizada por uma fase dispersa sólida, insolúvel na fase dispersante, a emulsão é composta por duas fases líquidas ou líquidos imiscíveis, sendo uma deles a fase dispersa (também dita *fase interna* ou *descontinua*), enquanto o outro líquido constitui a fase dispersante (também chamada de *fase externa* ou *contínua*). Grande parte dos aspectos teóricos abordados para colóides e no capítulo de fenômenos de interface aplica-se para suspensões e emulsões, salientado, novamente, a necessidade de observarem as peculiaridades de terminologia.

Suspensões

O sistema ao qual nos referimos, este capítulo, como suspensão neste capítulo tem uma acepção mais físico-química do que farmacêutica[13], segundo a qual a suspensão é vista como um sistema bifásico e estritamente binário quanto à composição, isto é, consideramos a fase dispersa e a fase dispersante, ou *suspensionante,* como sendo compostas por um sólido e um líquido simples, respectivamente. A participação de um terceiro elemento nos fenômenos de interface, quando assim for requerido, será limitada ao efeito provocado por uma única substância anfifílica ou tensoativa.

Sedimentação[14]

Quando um sólido é incorporado em um líquido, no qual é insolúvel, o mesmo poderá sedimentar ou flutuar, dependendo da diferença entre as densidades do sólido e do líquido. Se a densidade do sólido for maior, teremos um fenômeno de sedimentação, governado pela lei de Stokes (Equação 10.28). Segundo uma concepção ideal do fenômeno, a velocidade de sedimentação *(v)* depende exclusivamente da diferença de densidades ($\rho_{\text{sólido}} - \rho_{\text{líquido}}$), do quadrado do raio da partícula *(r)* e da viscosidade do meio dispersante *(η).*

$$v = \frac{2\ r^2\ (\rho_{\text{sólido}} - \rho_{\text{líquido}})\ g}{9\eta} \qquad (10.28),$$

onde *g* é a constante de aceleração gravitacional.

As partículas são consideradas esféricas, sedimentam de forma independente em um meio homogêneo, segundo um fluxo laminar vertical e sem que ocorra qualquer interação interfacial partícula-partícula ou partícula-meio dispersante. Ou seja,

[13] No âmbito farmacêutico, a suspensão é definida como uma forma farmacêutica, na qual, geralmente, a substância ativa constitui a fase dispersa. Uma abordagem mais específica desta forma farmacêutica é encontrada em diversos livros sobre farmacotecnia ou tecnologia farmacêutica.
[14] Ver também Capítulo 8.

na Equação 10.28 não serão consideradas a forma da partícula, nem os fenômenos eletrocinéticos de superfície ou de tensão superficial, por exemplo. Por outro lado, a equação de Stokes informa-nos que uma redução no tamanho de partícula ou um aumento da viscosidade do meio dispersante alteram a velocidade de sedimentação. A diferença de densidades, dentro da visão estritamente físico-química, permanece inalterada, uma vez que é impossível modificar a densidade de um sólido ou de um líquido puro.

Se observamos que a velocidade de sedimentação é mensurável com relativa facilidade, fica implícito na Equação 10.28 que, pela medição dessa, podemos determinar o tamanho médio das partículas em suspensão. O aparelho utilizado para essa finalidade é conhecido como *pipeta de Andreasen*. Também fica implícito que se conhecemos o raio da partícula ou de uma esfera, assim como a densidade dessa e do líquido dispersante, podemos inferir sobre a viscosidade do líquido, conforme já foi visto na seção dedicada à reologia.

Molhabilidade[15]

O termo *molhabilidade* define a afinidade que o líquido dispersante tem pela superfície do sólido disperso e que está fortemente vinculada com a tensão interfacial do sistema e é expressa como o cosseno do *ângulo de contato (θ)* (Equação 10.29, Figura 10.7).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\text{sólido}} - \gamma_{\text{líquido}}}{\gamma_{(\text{sólido/líquido})}} \qquad (10.29).$$

O conceito representado na Figura 10.7 pode ser facilmente observado em um experimento simples. Basta comparar as formas adquiridas por uma gota de água e uma gota de detergente líquido, quando colocadas sobre uma superfície previamente tratada com óleo vegetal ou parafina líquida. O ângulo interno, formado entre a superfície tratada com parafina (representando a fase sólida dispersante) e a gota de água ou de detergente líquido é a medida da molhabilidade. Quanto menor for o ângulo formado, maior será a afinidade na interface sólido-líquido. As forças de

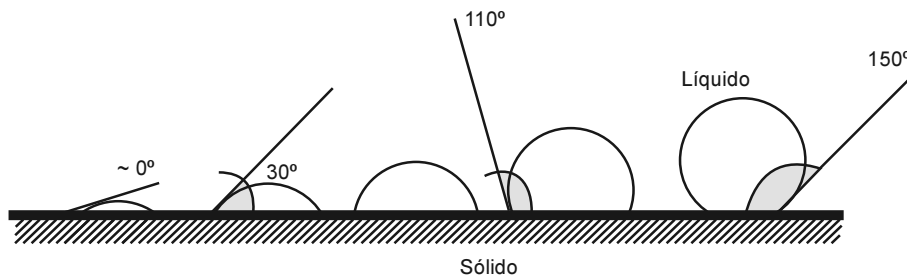



Figura 10.7 Representação esquemática do ângulo de contato (θ), em função de diferentes níveis de molhabilidade.

[15] Um enfoque mais matemático encontra-se no Capítulo 9.

adesão sólido-líquido predominam sobre as forças de coesão, o que implica uma tensão interfacial baixa. Nesse mesmo sentido, podemos deduzir que uma superfície hidrofílica terá maior afinidade por um líquido hidrofílico e vice-versa. Note-se, porém, que o termo hidrofílico não significa, necessariamente, ser solúvel no meio dispersante. O exemplo mais conhecido é a areia, a qual, sendo francamente hidrofílica, é virtualmente insolúvel em água. Um exemplo, no sentido oposto, é dado pelo sistema talco em água, no qual, apesar de o talco ser duas vezes mais denso que a água, sua tendência é flutuar na superfície e, se observamos com cuidado, de subir (escapar) pelas paredes do recipiente, mostrando uma forte hidrofobia. Tal comportamento é totalmente alterado se adicionarmos uma gota de detergente líquido. No momento que o detergente se adere à superfície do talco, desaparece a repulsão à água (elevado ângulo de repouso, molhabilidade nula) e as partículas de talco começam a sedimentar.

Sistemas floculados e defloculados

Similarmente ao visto em sistemas coloidais, a superfície de uma partícula suspensa pode passar a adquirir carga elétrica, por adsorsão de eletrólitos presentes no meio dispersante, muitas vezes, na forma de impurezas. Aqui também são aplicáveis os conceitos de potencial de superfície, dupla camada e, principalmente, do potencial *zeta* e a teoria de DLVO.

Tomando como ponto de análise a Figura 10.6, é possível explicar os fenômenos da floculação e defloculação, que constituem a base da classificação das suspensões em dois grupos: como *sistemas floculados* e *sistemas defloculados*. Suponhamos um meio aquoso, contendo um eletrólito em concentração propícia para a formação de uma dupla camada com características eletrocinéticas (Capítulo 9). Quando duas partículas com essa propriedade, o que implica em igual carga elétrica, aproximam-se, o comportamento de uma em relação à outra dependerá do balanço entre as energias de atração (tipo London-Van der Waals) e as de repulsão (eletrocinéticas). Se, a uma determinada distância entre as partículas, a energia de repulsão for o suficientemente baixa, verificar-se-á um predomínio da energia de atração, que define o mínimo secundário de atração. Em tais condições, as partículas passam a formar agregados de baixa energia e o sistema é dito *floculado*. Por este último fato, a suspensões floculadas são facilmente redispersíveis quando submetidas à agitação moderada (mecânica ou até manual), e, sendo sistemas agregados, as partículas sedimentam de modo associado, impedindo o cálculo da velocidade de sedimentação por meio da equação de Stokes.

Se, pelo contrário, a energia de repulsão nessa distância for maior (efeito do potencial *zeta*) que a energia de atração, esse *mínimo secundário de atração* não ocorre e as partículas continuarão mostrando o seu caráter individual, caracterizando aquilo que denominamos um sistema defloculado. Isso quer dizer que a floculação de uma suspensão depende da presença de eletrólitos capazes de reduzir o potencial *zeta*. Entre o mínimo secundário de atração e o *mínimo primário de atração*, observamos, na Figura 10.6, um *máximo primário de repulsão*. Sob condições especiais, como compressão, centrifugação ou aquecimento, é possível fazer com que as partículas adquiram energia suficiente para vencer a barreira do máximo primário de repulsão.

Nessas condições as partículas conseguem chegar até o mínimo primário de atração, formando aglomerados mais coesos do que os encontrados no mínimo secundário de atração.

Do ponto de vista prático, sistemas defloculados e floculados podem ser diferenciados observando o padrão de sedimentação. Em sistemas floculados, o sedimento segue um padrão de formação de *cima para baixo*, deixando para trás uma fase líquida límpida, livre de partículas em suspensão. A sua velocidade de sedimentação depende da densidade do agregado e não mais da densidade da partícula sólida individual. O sedimento formado é facilmente redispersível. Uma suspensão floculada ideal ocupará um volume de sedimento igual ao volume do recipiente que a contém (Figura 10.8).

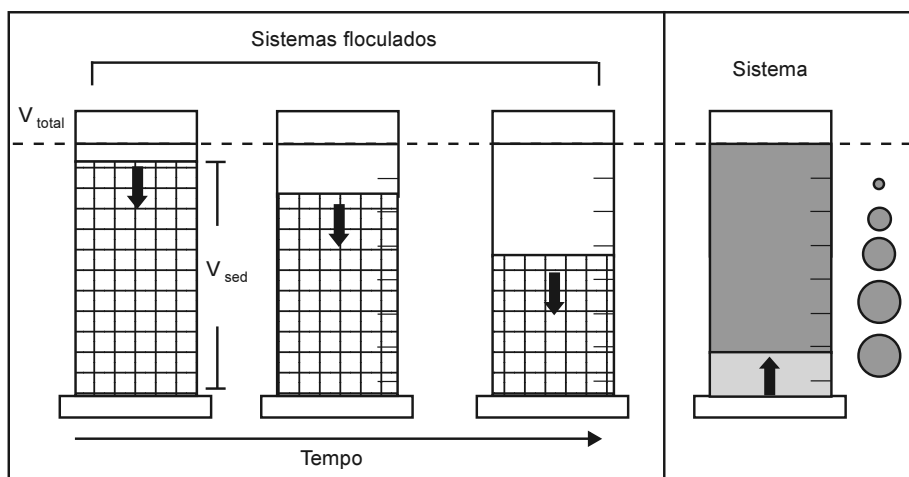



Figura 10.8 Sistemas floculados (esquerda) e sistema defloculado (direita) mostrando o padrão de sedimentação individual das partículas.

Um sistema defloculado, por sua vez, é caracterizado por um padrão de sedimentação de *baixo para cima* e turbidez permanente na fase líquida. As partículas sedimentam de forma individual, segundo a sua densidade e o seu volume. Quando em repouso, o sedimento formado sofre compactação progressiva e as partículas aproximam-se até uma distância equivalente ao denominado mínimo primário de atração (Figura 10.6). O resultado é a formação de agregados fortemente coesos e compactos, denominados *caking*, que requerem uma elevada energia de redispersão, superior àquela correspondente a esse mínimo primário de atração. Em muitos casos, a agitação mecânica é insuficiente para redispersar novamente esse *caking*.

Emulsões

Da mesma forma que as suspensões, as emulsões constituem dispersões grosseiras, verdadeiros sistemas heterogêneos termodinamicamente instáveis. Na sua forma mais simples, são compostas de duas fases líquidas imiscíveis entre si, sendo uma delas a

fase externa ou *contínua* que contém a *fase interna*, *descontínua* ou *emulsionada*. De acordo com a natureza lipofílica ou hidrofílica da *fase externa*, as emulsões são classificadas como sistemas água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A)[16]. Em última instância, as propriedades físico-químicas de cada tipo de emulsão são determinadas pela natureza lipofílica ou hidrofílica da fase externa. Assim, se a fase externa é aquosa, essa emulsão conduz eletricidade e é passível de diluição. Por outro lado, se a fase externa é oleosa (lipofílica), a emulsão se comportará como um óleo, isto é, não conduz eletricidade e pode ser diluída com solventes orgânicos, mas não com água[17].

Energia livre de superfície

As propriedades de interface são essenciais no entendimento das emulsões, do modo como obtê-las e estabilizá-las. Em um sistema composto por duas fases líquidas imiscíveis, como água e óleo colocados dentro de um recipiente, forma-se uma interface na fronteira entre ambas as fases, com dimensões finitas e cuja composição e propriedades diferem daquelas observadas por separado na água e no óleo.

Se, por exemplo, tomamos a densidade, o gradiente de densidade ajuda-nos a entender este conceito (Figura 10.9). A composição na interface (ampliada para melhor visualização) varia segundo um gradiente e não de forma abrupta, como se poderia pensar.

À medida que nos afastamos da fase aquosa em direção à fase oleosa, as propriedades da água desaparecem, dando lugar, de forma paulatina, às propriedades do

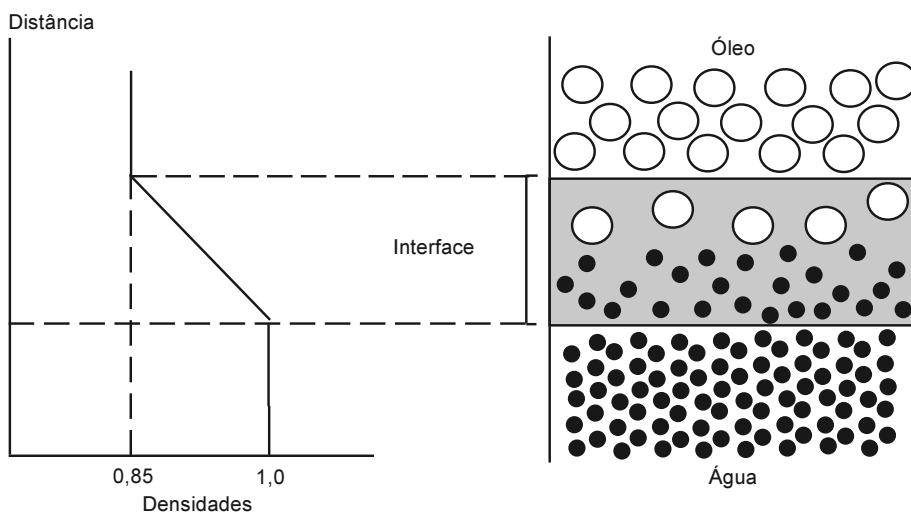



Figura 10.9 Variação da densidade em uma interface líquido-líquido.

[16] Também existem sistemas mais complexos, do tipo A/O/A e O/A/O. Uma abordagem mais aprofundada dos mesmos foge ao escopo deste livro e pode ser encontrada em diversos tratados de tecnologia farmacêutica e de cosmetologia.

[17] É oportuno assinalar, também, que uma fase aquosa externa será mais propícia à contaminação e à proliferação microbianas.

óleo. Quanto maior o grau de dispersão da fase oleosa, maior será a participação das propriedades de interface no contexto global do sistema, até atingir um ponto no qual as propriedades da interface passam a predominar sobre as propriedades individuais dos componentes. Sendo água e óleo dois líquidos que devido às diferentes tensões superficiais se repelem mutuamente – e por isso são imiscíveis –, o estado de alta dispersão de uma fase em outra significa que o sistema possui um elevado estado de tensão.

A dispersão de um óleo em água mediante agitação vigorosa é um processo que implica o aumento da superfície de contato e, conseqüentemente, uma elevação da energia livre de Gibbs de superfície *(G^{σ})*, conforme visto no Capítulo 9. Quanto maior for o grau de divisão das gotículas, maior será o incremento na energia livre de superfície G^{σ} (Figura 10.10). Assim, a dispersão de um massa esférica de água de 1 dm de diâmetro, em gotículas de 10^{-4} dm, aumenta a relação superfície-volume em quase 30.000 vezes. A não ser que um terceiro componente venha a estabilizar o sistema, como veremos logo adiante, este sistema, que é termodinamicamente instável quando deixado em repouso, tenderá a voltar ao seu estado original de separação das fases, de modo espontâneo, via *coalescência* das gotículas.

Figura 10.10 Energia livre de superfície de Gibbs associada à dispersão de uma fase oleosa em água.

Coalescência

O fenômeno da coalescência é sinônimo de separação de fases ou quebra de uma emulsão e indicativo de instabilidade do sistema. Uma explicação do mesmo pode ser deduzida das Equações 9.6 e 9.14 (equações de Laplace e de Kelvin). Se considerarmos um líquido com pressão de vapor P^0 e uma gota diminuta desse líquido, constata-se que a pressão de vapor da gota *(P)* é maior. A pressão de vapor da gotícula é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido e inversamente proporcional ao seu raio de curvatura. Logo, é possível afirmar que uma gotícula de maior tamanho terá uma pressão interna menor do que outra gotícula de menor tamanho. Ou seja, a energia livre de superfície desta última é maior. Por isso, quando ambas as gotículas se tocam, a tendência natural será a fusão das duas, permitindo que a gotícula menor passe a um estado energético mais favorável. Este fenômeno é observado em nível macroscópico como um aumento das gotas grandes às custas das gotas mais pequenas. Em termos de estabilidade do sistema, a coalescência segue uma cinética quase exponencial, que pode ser acompanhada com o auxílio de um microscópio. Na prática, o acompanhamento desta cinética é a base dos estudos de estabilidade de

emulsões farmacêuticas e cosméticas, sendo o tamanho e a distribuição de tamanhos das gotículas os parâmetros de avaliação usuais. Segundo a *equação de Davies* (equação 10.30), a velocidade de coalescência das gotículas de óleo em água é dada por:

$$V = C_1 e^{-\frac{W_c}{RT}} \qquad (10.30),$$

onde C_1 é o fator de colisão efetiva, que é diretamente proporcional à proporção entre o volume da fase oleosa e o da fase aquosa, mas inversamente proporcional à viscosidade da fase aquosa; W_c é um valor relativo à barreira energética que impede a coalescência.

Estabilização de emulsões

Entende-se por estabilizar uma emulsão todo procedimento que conduza o sistema a um estado de energia livre de superfície mínima, evitando que o mesmo entre em colapso por coalescência ou *creaming*[18]. Neste sentido, diferenciamos procedimentos propriamente ditos de mecanismos de estabilização. Tanto a redução de tamanho de gotícula quanto o incremento da viscosidade podem ser vistos como procedimentos, sendo que o aumento da viscosidade, – e outras alterações das propriedades reológicas –, também pode ser inerente ao tipo de agente emulsionante utilizado, como será visto mais adiante.

A redução de tamanho de partícula de uma emulsão contendo um tensoativo é um procedimento cuja eficiência não é diretamente proporcional ao grau de divisão. Hoje aceita-se a teoria que para cada sistema existe um tamanho de partícula ótimo, que não necessariamente é o menor tamanho. O mesmo ocorre com a viscosidade, principalmente em emulsões O/A, nas quais a estabilidade do sistema não é garantida mediante o aumento irrestrito da viscosidade.

Uma emulsão pode ser estabilizada por meio de três mecanismos, diferenciados segundo a natureza do agente emulsionante utilizado:

a) formação de filmes monomoleculares;
b) formação de filmes multimoleculares;
c) formação de um filme particulado, na superfície da gotícula dispersa.

Os tensoativos constituem o exemplo clássico de substâncias que atuam pela formação de um filme monomolecular. Quando colocados em um sistema composto por água e óleo vão se comportar de maneira específica, orientada a parte apolar para a fase lipofílica e a parte polar para a hidrofílica. Assim, atuam como *agentes emulsionantes* por meio da formação – por adsorsão – de um filme monomolecular, cujas características de lipofilia – ou de hidrofilia – e de carga atuam como uma barreira física e elétrica entre gotículas em aproximação. Porém, é provável que outros fatores também estejam envolvidos. Neste sentido, está comprovado que a mistura de dois ou três tensoativos de diferente hidrofilia[19] resulta em emulsões mais estáveis do que aquelas obtidas com um único tensoativo e que essa estabilização é maior quando os tensoativos em mistura têm cadeias apolares do mesmo tipo quími-

[18] O termo *creaming* identifica uma separação reversível de fases, na qual a emulsão pode ser restabelecida mediante agitação simples. Com isso se estabelece uma diferença com um segundo termo, que é a *quebra* de uma emulsão, que indica um processo de separação irreversível.
[19] Ver teoria do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) neste mesmo capítulo.

co. Na formulação de emulsões de uso farmacêutico, por exemplo, é usual a associação dos tensoativos Tween® 80 (hidrofílico) e Span® 80 (lipofílico) (Tabela 10.2), sendo ambos derivados do sorbitano esterificado com ácido oléico. De modo geral, além do tamanho e da estrutura da cadeia apolar, também é importante a presença de grupos ionizáveis capazes de promover repulsão entre gotículas portadoras de potenciais efetivos de igual carga.

Do ponto de vista da propriedade denominada *excesso de superfície* (Γ), abordado no Capítulo 9, os tensoativos apresentam valores de Γ_2 positivos, ou seja, apresentam uma maior concentração de moléculas na interface do que no resto da fase líquida (fase dispersante). Isto significa que apresentam adsorsão positiva, associada ao abaixamento da tensão superficial da fase líquida livre de tensoativo. A representação gráfica do excesso de superfície de um tensoativo (Γ_2), em função da concentração desse (Figura 10.11), mostra que Γ_2 aumenta com a concentração, mas não de forma linear, até atingir um platô. O primeiro ponto desse platô corresponde à *concentração de saturação da superfície*, que é o valor-limite de ocupação da superfície interfacial e a partir do qual as moléculas de tensoativo passam a formar sistemas coloidais por associação, chegando-se à concentração micelar crítica (CMC) do tensoativo. Tanto o valor de Γ_2 quanto de CMC são característicos para cada tensoativo estudado em um sistema determinado.

Diversos colóides hidrofílicos, como goma arábica, goma adraganto e hidroxipropilmetilcelulose, também apresentam propriedades emulsionantes, embora não sejam tensoativos. O mecanismo através do qual atuam envolve a formação de uma camada multimolecular ao redor das gotículas dispersas, que funciona por princípios estéricos e de repulsão entre potenciais de igual carga, como visto na seção destinada a colóides, que impedem a coalescência. Sob aspectos reológicos, colóides hidrofíli-

TABELA 10.2 Valores de EHL para grupamentos químicos

Grupamento químico	Valor de EHL
Hidrofílicos	
$—SO_4^{2-}$, Na^+	+ 38,7
$—COO^-$, K^+	+ 21,1
$—COO^-$, Na^+	+ 19,1
amina terciária	+ 9,4
éster em anel de sorbitano	+ 6,8
outros ésteres que não no anel de sorbitano	+ 2,4
—COOH	+ 2,1
—OH	+ 1,9
—O—	+ 1,3
—OH no anel de sorbitano	+ 0,5
Lipofílicos	
—CH—	
$—CH_2—$	–0,475
$—CH_3$	
=C—	
Outros grupamentos	
$—(CH_2—CH_2—O)—$	+0,33
$—(CH_2—CH_2—CH_2—O)—$	–0,15

(Fonte: Genaro *et al.*, *Remington´s Pharmaceutical Science*, 2000, modificada.)

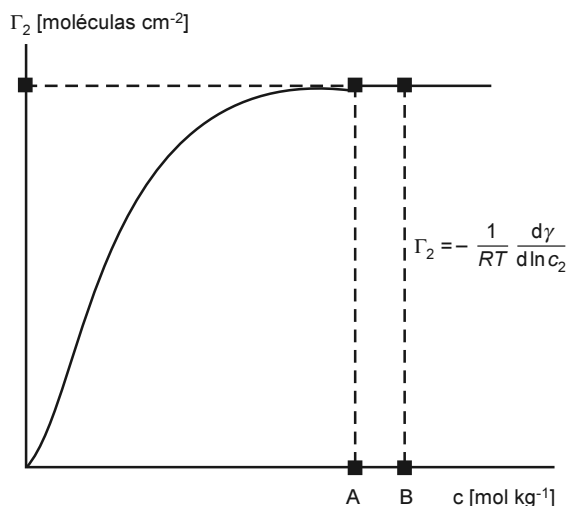



Figura 10.11 Excesso de superfície (Γ_2) em função da concentração de tensoativo.

cos apresentam comportamento não-newtoniano e muitos deles são conhecidos pela sua capacidade espessante. O aumento na viscosidade, quando em meio aquoso, diminui o movimento browniano e o efeito da agitação térmica das gotículas da fase dispersa, reduzindo a freqüência e a intensidade do número de colisões efetivas entre as mesmas. Por isso e pela sua natureza hidrofílica, os colóides hidrofílicos encontram uso na obtenção de emulsões de uso farmacêutico e cosmético tipo O/A (água como fase externa da emulsão).

Em outras substâncias utilizadas como agentes emulsionantes, o mecanismo de estabilização é obtido pela da formação de filmes particulados. É o caso do hidróxido de magnésio e da bentonita, um silicato de alumínio hidratado, insolúvel em água, mas provido de uma elevada capacidade de intumescimento e altamente hidrofílico. O modo pelo qual atuam é similar ao descrito para os colóides hidrofílicos, uma vez que são adsorvidos na interface, atuam por repulsão de cargas elétricas efetivas e incrementam sensivelmente a viscosidade do meio.

Teoria do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL)

Até o momento, foram mencionadas diversas propriedades vinculadas a sistemas A/O e O/A, mas nada foi dito sobre as condições que propiciam a formação de um ou de outro sistema. Existem algumas teorias que explicam sob quais condições a mistura de água e um óleo, por exemplo, conduz à obtenção de um sistema A/O ou O/A. De acordo com as teorias mais aceitas, o tipo de emulsão depende basicamente de dois fatores: proporção entre as fases e tipo de agente emulsionante utilizado.

De modo geral, a fase que está em maior proporção é que determina a natureza da fase externa. Em uma mistura água-óleo, por exemplo, se a água está em maior proporção, a tendência será a formação de um sistema O/A, e vice-versa. Contudo, esse pressuposto não satisfaz aquelas situações nas quais o sistema é composto por partes iguais de cada fase ou quando uma emulsão é do tipo O/A, embora a fase oleosa seja predominante na composição do sistema. Neste último caso, há certa controvérsia sobre qual é o valor crítico de concentração, por alguns aceito como sendo 74%, que equivale, teoricamente, à fração do volume total que esferas de qualquer tamanho podem ocupar, sem sofrer deformação. Na prática farmacêutica, prefere-se aceitar 50% como valor crítico de concentração, ou seja, partes iguais de cada fase, vistos os aspectos de estabilidade do produto a ser comercializado.

O segundo fator determinante do tipo de emulsão, – e o mais importante –, depende das propriedades do agente emulsionante[20]. *A teoria do equilíbrio hidrófilo-lipófilo* (EHL) ou *teoria de Griffin*, foi originalmente desenvolvida para tensoativos não-iônicos, mas pode ser estendida ao caso de tensoativos aniônicos. Segundo essa teoria, um tensoativo terá uma maior afinidade por um meio hidrofílico ou lipofílico, dependendo da natureza e da quantidade de grupamentos químicos polares e apolares presentes na molécula do tensoativo (Tabela 10.2).

Os valores positivos assinalados aos grupamentos, incluindo grupamentos iônicos, indicam um predomínio proporcional da hidrofilia sobre a lipofilia. Quanto maior esse valor, maior será a afinidade pela fase aquosa. Inversamente, valores negativos indicam afinidade pela fase lipofílica, proporcionalmente à grandeza desse valor. O valor de EHL para tensoativos iônicos pode ser calculada considerando o somatório dos valores de EHL de cada grupamento hidrofílico e o número de grupamentos —CH_2— presentes na molécula, segundo uma relação aritmética desenvolvida, de forma empírica, para tensoativos derivados do sorbitano (Equação 10.31)

$$\text{EHL} = [\sum(\text{grupamentos hidrofílicos})] - m(-CH_2-) + 7 \qquad (10.31),$$

onde m é o número de grupamentos —CH_2— presentes na molécula de tensoativo.

Os valores obtidos são comparados com uma escala de EHL de 0 a 20. Quanto maior for o valor de EHL, maior a sua afinidade pela fase aquosa, e vice-versa.

O tipo de emulsão formado (O/A ou A/O) será determinado pelo valor de EHL do tensoativo, respeitando o valor de proporção crítica entre as fases. Tensoativos com valores de EHL compreendidos entre 14 e 18 formam, preferencialmente, emulsões do tipo O/A. De modo inverso, tensoativos com valores de EHL compreendidos entre 2 e 8 formam preferencialmente emulsões do tipo A/O (Figura 10.12). Esta regra é conhecida como a *de Bancroft*. Alguns exemplos de tensoativos e seus respectivos valores de EHL encontram-se na Tabela 10.3.

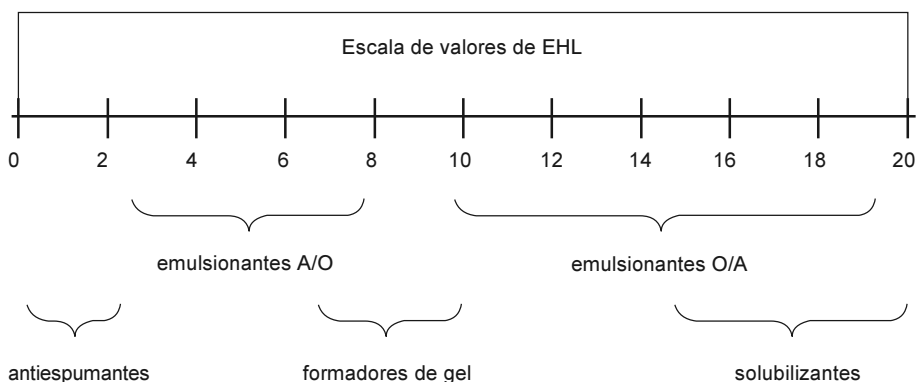



Figura 10.12 Escala de valores de EHL (tensoativos não-iônicos), salientando aplicações tecnológicas.

[20] Observe-se que a expressão *agente emulsionante* abrange tensoativos, colóides hidrofílicos e algumas substâncias sólidas em estado fino de subdivisão. Muitos tensoativos são agentes emulsionantes, mas nem todo tensoativo é um emulsionante.

TABELA 10.3 Valores de EHL para tensoativos grupamentos químicos

Nome genérico do tensoativo	Valor de EHL
Laurilssulfato de sódio	40
Oleato de sódio	18
Oleato de trietilamônio	12
Monolaurato de polioxietilenosorbitano (Tween® 21)	13,3
Monopalmitato de polioxietilenosorbitano (Tween® 40)	15,6
Monooleato de polioxietilenosorbitano (Tween® 80)	15
Goma arábica	8
Gelatina	9,8
Trioleato de sorbitano (Span® 85)	1,8
Triestearato de sorbitano (Span® 65)	2,1
Monooleato de sorbitano (Span® 80)	4,3
Monoestearato de sorbitano (Arlacel® 60)	4,7
Monopalmitato de sorbitano (Span® 40)	6,7

(Fonte: Genaro et al., *Remington´s Pharmaceutical Science*, 2000, modificada.)

Inversão de fases

Um sistema A/O pode ser transformado em um sistema A/O, e vice-versa, mediante aumento do(s) componente(s) da fase interna ou por modificação química – *in situ* do tensoativo iônico. Este fenômeno é denominado *inversão de fases* e encontra aplicação prática na preparação de produtos farmacêuticos e cosméticos. O método de preparação de emulsões mediante inversão de fases é conhecido como *método Continental*, o qual envolve a preparação de uma emulsão primária, geralmente do tipo A/O, conseguindo-se mediante adição gradativa de um excesso da fase externa, consegue-se inverter o sistema para uma emulsão O/A.

Bibliografia

Chagas, A.P. *Termodinâmica química.* Campinas: Editora da Unicamp, 1999. Boa e atualizada obra de termodinâmica, destinada prioritariamente a estudantes de química e engenharia, mas também útil para farmacêuticos.

Florence, A.T. & Attwood, D. *Physicochemical principles of pharmacy,* 3rd ed., Londres: MacMillan Press, 1998. Excelente livro que enfoca a aplicação dos princípios da físico-química à prática e à pesquisa farmacêuticas. Talvez o melhor livro de referência na área. Pressupõe algum conhecimento prévio dos fundamentos da físico-química.

Martin, A. et.al. *Physical pharmacy,* 4th ed., Baltimore: Williams & Wilkins, 1993. Uma das obras mais completas sobre físico-química aplicada a um contexto de farmácia, contendo exemplos de aplicações, com um nível por vezes elevado.

Metz, C.R. *Físico-química*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1979. *Coleção Schaum*. Um dos livros mais clássicos de exercícios sobre físico-química.

Figueiredo, D.G. *Problemas resolvidos de físico-química.* Rio de Janeiro: LTC, 1982. Boa coleção de exercícios de variado grau de dificuldade.

Shaw, D.J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies.* São Paulo: Ed. Edgar Blücher, Ed. da USP, 1975. Um dos clássicos sobre colóides, fenômenos de interface e superfície e fenômenos de transporte.

Voet, D. et al. *Fundamento de bioquímica.* Porto Alegre: Artmed, 2000. Completo, amplo e atualizado livro sobre bioquímica. A discussão da aplicação dos fundamentos físico-químicos à compressão dos fenômenos bioquímicos é bastante detalhada.

Mano, E.B. e Mendes, L.C. *Introdução a polímeros 2.ed. revista e ampliada.* São Paulo: Ed. Edgar Blücher, 1999. Obra de referência e didática, mostrando uma visão panorâmica sobre diversos tópicos na área de polímeros. Bastante adequado como obra introdutória.

Brescia, F. et al. *General chemistry,* 5th ed. San Diego: Harcourt Brace Jovanovich Publishers, 1988. O tratamento deste livro é intermediário entre o de uma obra de química geral e o de uma de físico-química, em um texto extremamente bem-escrito e recheado de interessantes aplicações e ilustrações.

Sears, F.W. & Salinger, G.L. *Termodinâmica,* teoria cinética e termodinâmica estatística. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1979. Obra bastante profunda, com uma abordagem original e rigorosa. Pressupõe um bom embasamento matemático em nível de cálculo diferencial e integral.

Castellan, G. *Fundamentos de físico-química,* Rio de Janeiro: LTC, 1986. Este é um livro clássico de físico-química para a química e engenharia química. Pressupõe um embasamento matemático em nível de cálculo diferencial e integral.

Barrow, G.M. *Physical chemistry for the life sciences,* 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1981. Excelente texto com bons exemplos no contexto biomédico, com uma excelente discussão a respeito de energia livre e atividades em sistemas biológicos. O nível matemático elevado não prejudica a compreensão, pois os fundamentos matemáticos são introduzidos gradativamente no texto.

Macedo, H. *Físico-química I.* Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981. Texto de físico-química em nível mais avançado, abordando alguns temas raramente vistos e enfatizando a representação de grandezas termodinâmicas mediante diferentes diagramas. A discussão a respeito de equilíbrio de fases em sistema binários, ternários e quaternários é particularmente rica.

Macedo, H. *Físico-química: um estudo dirigido sobre eletroquímica, cinética, átomos, moléculas e núcleo, fenômenos de transporte e de superfície.* Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1988. Texto conciso e muitas vezes pressupondo sólidos conhecimentos. Alguns exercícios bem-elaborados.

Morris, J.G. *Físico-química para biólogos.* São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1972. O texto é bastante voltado à realidade da biologia, mas o rigor matemático de alguns capítulos deixa a desejar.

Murrel, J.N. & Jenkins, A.D. *Properties of liquids and solutions,* 2nd ed. Chichester: Ed. John Wiley and Sons, 1994. Excelente obra sobre líquidos e soluções, abordando desde os fundamentos mecânico-estatísticos das teorias de líquidos até as aplicações.

Barrante, J.R. *Physical chemistry for the life sciences.* New Jersey: Prentice Hall, 1977. Bom texto contendo bons exercícios e uma abordagem matemática rigorosa, porém não muito difícil.

Pilla, L. *Físico-química.* Rio de Janeiro: LTC, 1979, v.1 e 2. Um dos mais clássicos textos de físico-química para a química e a engenharia química. As discussões conceituais são extremamente ricas, mas por vezes abstratas. Pressupõe um embasamento matemático de cálculo diferencial e integral.

Bobbio, P.A. & Bobbio, F.O. *Química do processamento de alimentos.* São Paulo: Livraria Varela, 2001. Boa discussão do conceito de atividade aplicada à tecnologia de alimentos.

Atkins P. & Jones, L. *Princípios de química, questionando a vida moderna e o ambiente.* Porto Alegre: Bookman, 2001. Excelente livro de química geral, tanto na amplitude quanto na didática, com uma boa ênfase na físico-química, abordando prioritariamente temas do cotidiano.

Atkins, P. *Físico-química.* Rio de Janeiro: LTC, 1999 (3 volumes). Excelente livro de físico-química ara química e engenharia química. Nível rigoroso e descrição bastante ampla da matéria.

Hiemenz, P.C. *Polymer chemistry.* New York: Marcel Dekker, 1984. Obra vasta, que cobre com bastante profundidade o tema química de polímeros, com ênfase em aspectos físico-químicos, tais como temodinâmica, conformação molecular, comportamento reológico e mecânico, espalhamento de luz, entre outros aspectos.

Pedrero, P.S. *Fisicoquímica para farmacia y biología,* Barcelona: Ediciones Científicas y Técnicas, 1992. Junto com os livros de A. Martin e de Florence e Attwood, esta é uma das referências fundamentais. É uma obra bastante abrangente. O tratamento do texto é algo desigual, bastante aplicado em alguns capítulos, mas em outros capítulos indiferenciado dos textos normais de físico-química.

Remington's pharmaceutical sciences. Easton: Mack Publishing Co. Várias edições. Compêndio clássico (uma verdadeira *bíblia* da famácia) que abrange praticamente todas a àreas de atuação do profissional em ciências famacêuticas, contendo, nos seus primeiros capítulos, revisões de temas de física, química e físico-química, porém sem maior destaque dos aspectos matemáticos. É publicado regularmente, a cada cinco anos.

Logan, S.R. *Physical chemistry for the biomedical sciences.* Londres: Taylor & Francis, 1998. Muito bom livro contendo um resumo da físico-química aplicada a um contexto bioquímico e que não requer uma base matemática muito aprofundada.

Moore, W.J. *Físico-química.* São Paulo: Ed Edgard Blücher, 1976. v. I e II (reimpressão 1990). Contém uma revisão de física e matemática e trata a físico-química principalmente para a química e a engenharia química de um ponto de vista rigoroso, com nível elevado e uma ordem pouco usual dos tópicos.

Índice

F

G

I

L

M

P

Q

R

S

T